

ESTUDO COMPUTACIONAL DE REAÇÕES QUÍMICAS EM NANOREATORES

Isabel Tavares

Mestrado em Química

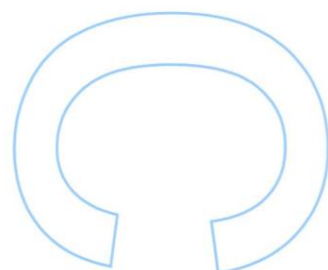
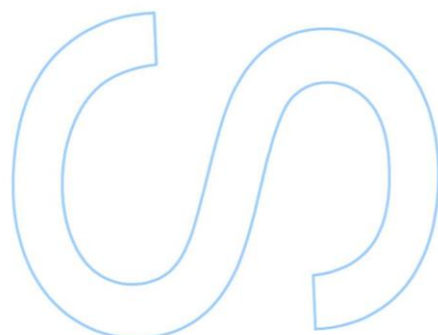
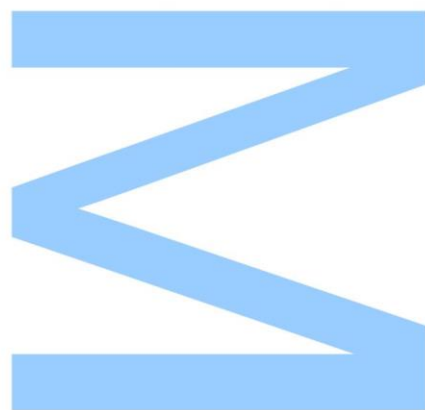
Departamento de Química e Bioquímica

2015

Orientador

Alexandre L. Magalhães, Professor Auxiliar

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

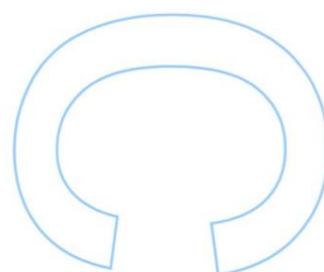
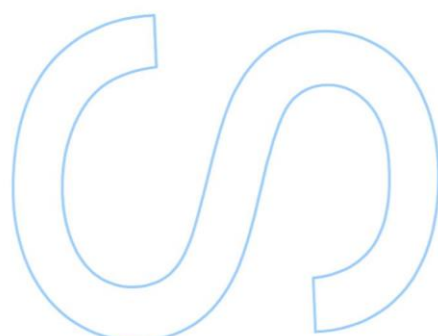
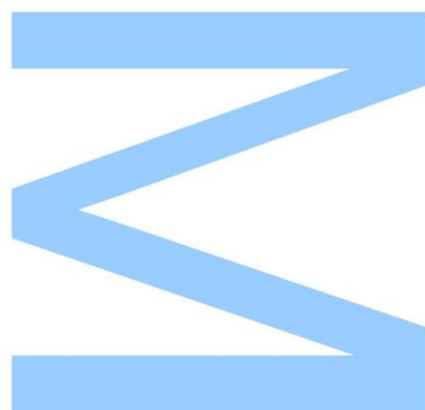




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

Começo por agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Alexandre Magalhães, por me ter recebido para a realização desta dissertação, por toda a disponibilidade e motivação sempre demonstradas, e por todo o apoio nesta fase final.

Aos colegas do grupo de Química Teórica e Computacional pelo bom ambiente em que foi possível trabalhar.

Aos meus amigos que me incentivaram a dar mais este passo, sempre acreditando nas minhas capacidades, e que me têm acompanhado em todos os momentos da minha vida desde que a Química nos uniu, Helena Gonçalves, Sónia Salomé e Abel Duarte.

A todos aqueles, que de uma forma ou de outra, fico feliz por fazerem parte da minha vida.

Em especial, aos que mais importantes são para mim, a minha família. Aos meus Pais, pelas pessoas excecionais que são, por todo amor e por continuarem a procurar forças quando elas teimam em faltar. Obrigada por serem quem são. E aos melhores irmãos do Mundo! Bruno, por todo o amor e união que nos une, e unirá sempre, e todo o apoio em todos os momentos que temos vivido. E a ti Fernando, que te tornaste num anjo, tenho a agradecer todo o amor, união e toda a cumplicidade que sempre tivemos, e todos os momentos maravilhosos que vivemos e a força que sempre transmitiste.

A todos, um muito obrigada!

Resumo

Os nanoreatores (NR) têm sido amplamente estudados nas últimas décadas, e os resultados obtidos até ao momento têm sido promissores em relação à sua aplicabilidade em diversas áreas, especialmente no desenvolvimento de fármacos e processos industriais. Destacam-se, nestes, os nanotubos de carbono (CNT) que despertaram um crescente interesse na comunidade científica desde a sua descoberta.

Espécies químicas, sob confinamento espacial e químico, dentro de CNT podem mostrar alterações dramáticas nas suas propriedades físicas e químicas, quando comparadas com as condições no vazio. Assim, o efeito de isolamento de uma variedade de moléculas, bem como, o estudo das reações químicas, tem sido extensivamente estudado.

Este trabalho teve como objetivo o estudo de características estruturais e energéticas de reações químicas quando confinadas dentro de diferentes nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT).

Usando uma metodologia computacional baseada na teoria dos funcionais de densidade (DFT), onde o sistema reacional é tratado a nível quântico rigoroso, estudou-se a conhecida reação modelo S_N2 de *Menshutkin*, entre amoníaco e clorometano, no interior de vários SWCNT.

A quiralidade e diâmetro dos vários SWCNT, assim como a posição espacial dos complexos reacionais no interior dos mesmos, foram parâmetros a ter em conta no estudo do perfil estrutural e energético da reação S_N2 de *Menshutkin*.

Os resultados mostraram um forte efeito de polarização dos SWCNT, quer do tipo *armchair* quer do tipo *zig-zag*, na energia de ativação da reação e da sua endotermicidade.

Os resultados sugerem uma tendência geral de que os valores dos dois parâmetros energéticos são proporcionais ao diâmetro dos SWCNT estudados.

Abstract

The concept of nanoreactors (NR) have been widely studied in recent decades and the results obtained so far are promising regarding their applicability in several areas, particularly in the development of drugs and industrial processes. Among these NR, carbon nanotubes (CNT) emerged and, as such, the interest by the scientific community in these materials has been growing exponentially ever since its discovery.

Chemical species, under spatial and chemical confinement inside CNT, may show dramatic changes in their physical and chemical properties when compared to gas phase conditions. Thus, the effect of confinement of a variety of molecules, as well as, the study of chemical reactions, has been extensively studied.

This work aims at studying the structural and energetic features of chemical reactions when confined inside different single walled carbon nanotubes (SWCNT). The reaction system is treated at a rigorous quantum level using a computational methodology based on density functional theory (DFT).

The well-known S_N2 *Menshutkin* reaction between ammonia and chloromethane was used as probe in this study. The effect of chirality and diameter of several SWCNT, as well as the spatial position of the reaction complexes inside the SWCNT, on the energy profile of the reaction was investigated.

The results show a strong polarization effect of the *armchair* and *zig-zag* SWCNT on the reaction, by decreasing the energy barrier and endothermicity. In addition, the results suggest as a general trend that the values of the two energetic parameters are proportional to the diameter of these SWCNT.

Índice

Agradecimentos	IV
Resumo	VI
Abstract	VII
Índice	VIII
Índice de Figuras	IX
Índice de Tabelas	XI
Abreviaturas	XIV
1. Introdução	1
1.1. Nanotubos de Carbono (CNTs)	2
1.2. CNTs como Nanoreatores	4
1.3. Reação de <i>Menshutkin</i>	5
2. Metodologia	6
2.1. Teoria do Funcional de Densidade (DFT)	6
2.2. Funções de Base	7
3. Procedimentos	9
3.1. Mecanismo Reacional	9
3.2. SWCNT usados	11
3.3. Confinamento da Reação.....	11
4. Resultados e Discussão	13
4.1. SWCNT <i>armchair</i>	13
4.1.1. Posição espacial dos complexos reacionais	13
4.1.2. Perfil estrutural	15
4.1.3. Perfil energético	16
4.2. SWCNT <i>zig-zag</i>	24
4.2.1. Posição espacial dos complexos reacionais	24
4.1.2. Perfil estrutural.....	25
4.1.3. Perfil energético.....	25
5. Conclusões	33
6. Referências bibliográficas	34
7. Anexos	37

Índice de Figuras

Figura 1 - Enrolamento de uma folha de grafeno, (A) originando nanotubos de carbono de parede simples, SWCNT, ou a partir de duas ou mais folhas, (B) os de paredes múltiplas, MWCNT [adaptado²]..... 2

Figura 2 - A, B – Representação esquemática do tipo de enrolamento da folha de grafeno para formar CNTs [adaptado³]; C – Tipos de estruturas que podem ser obtidas armchair, zig-zag e quiral [adaptado^{3,25}]..... 3

Figura 3 – Mecanismo da reação S_N2 de Menshutkin..... 10

Figura 4 – Posição espacial inicial dos complexos reacionais de Menshutkin no interior dos SWCNT..... 12

Figura 5 – Posição espacial inicial vs final dos complexos reacionais de Menshutkin no interior dos SWCNT..... 14

Figura 6 – Espécies químicas constituintes das estruturas (CR, TS e CP) que compõem a reação S_N2 de *Menshutkin*..... 16

Figura 7 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (4,4) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..... 17

Figura 8 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (5,5) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..... 18

Figura 9 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (6,6 e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..... 19

Figura 10 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (7,7) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..... 20

Figura 11 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (8,8) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..... 21

Figura 12 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (9,9) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..... 22

Figura 13 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (10,10) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.... 23

Figura 14 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (5,0) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..... 26

Figura 15 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (6,0) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..... 27

Figura 16 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (7,0) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..... 28

Figura 17 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (8,0) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..... 29

Figura 18 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (9,0) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..... 30

Figura 19 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (10,0) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..... 31

Índice de Tabelas

Tabela 1 – SWCNT usados neste estudo	11
Tabela 2 – Posição espacial inicial vs final dos complexos da reação S_N2 de <i>Menshutkin</i> nos diferentes SWCNT do tipo <i>armchair</i> . Posições 1, 2 e 3 de acordo com Fig. 5.....	14
Tabela 3 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação S_N2 de <i>Menshutkin</i> , no vazio e quando confinada em SWCNT (4,4), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..15.....	17
Tabela 4 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação S_N2 de <i>Menshutkin</i> , no vazio e quando confinada em SWCNT (5,5), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.....	18
Tabela 5 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação S_N2 de <i>Menshutkin</i> , no vazio e quando confinada em SWCNT (6,6), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.....	19
Tabela 6 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação S_N2 de <i>Menshutkin</i> , no vazio e quando confinada em SWCNT (7,7), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.....	20
Tabela 7 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação S_N2 de <i>Menshutkin</i> , no vazio e quando confinada em SWCNT (8,8), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.....	21

Tabela 8 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação SN2 de Menshutkin, no vazio e quando confinada em SWCNT (9,9), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..... 22

Tabela 9 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação SN2 de Menshutkin, no vazio e quando confinada em SWCNT (10,10), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..... 23

Tabela 10 - Posição espacial inicial vs final dos complexos da reação SN2 de Menshutkin nos diferentes SWCNT do tipo zig-zag. Posições 1, 2 e 3 de acordo com Fig. 5..... 24

Tabela 11 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação SN2 de Menshutkin, no vazio e quando confinada em SWCNT (5,0), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..... 26

Tabela 12 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação SN2 de Menshutkin, no vazio e quando confinada em SWCNT (6,0), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..... 27

Tabela 13 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação SN2 de Menshutkin, no vazio e quando confinada em SWCNT (7,0), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..... 28

Tabela 14 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação SN2 de Menshutkin, no vazio e quando confinada em SWCNT (8,0), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..... 29

Tabela 15 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação SN2 de Menshutkin, no vazio e quando confinada em SWCNT (9,0), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X..... 30

Tabela 16 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação SN2 de Menshutkin, no vazio e quando confinada em SWCNT (10,0), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.....	31
---	----

Abreviaturas

CNT - Nanotubos de Carbono

DFT - Teoria do Funcional de Densidade

MWCNT - Nanotubos de Carbono de paredes múltiplas

SWCNT - Nanotubos de Carbono de parede simples

CR - Complexo de Reagentes

TS - Estado de Transição

CP - Complexo de Produtos

S_N2 – Substituição nucleófila bimolecular

1. Introdução

Com o avanço tecnológico e científico, o século XXI tem vindo a acompanhar o nascimento e desenvolvimento da nanotecnologia e, com ela, a descoberta de materiais que apresentam comportamentos e propriedades surpreendentes e distintas das dos materiais que lhes deram origem.

O interesse no estudo de materiais a uma escala nanométrica, e suas aplicações, tem assim crescido por parte da comunidade científica e tecnológica, tendo ganho grande relevância nos últimos anos. Estas dimensões muito reduzidas, uma vez que 1 nanómetro corresponde a $1/1000000000$ metros, conferem propriedades únicas a diversos materiais e com uma grande versatilidade de aplicação.

A produção destes nanomateriais envolvem processos químicos e/ou físicos que são necessários serem bem estudados e dominados, sendo de extrema importância o estudo das reações químicas que estão na sua base de síntese ou de aplicação.

Desta forma, através da gestão do conhecimento e da inovação tecnológica, têm sido aprofundados os conhecimentos como um permanente desafio nas áreas de investigação, contribuindo de forma significativa para o desenvolvimento de novos produtos, aperfeiçoamento de outros, e novas aplicações.

Como tal, o trabalho realizado, e apresentado nesta dissertação, visa o estudo do comportamento de reações químicas já conhecidas quando confinadas no interior de nanoestruturas, cujo confinamento pode provocar modificações das propriedades de uma grande variedade de moléculas. Estas nanoestruturas comportam-se assim como nanoreatores, amplamente estudados nas últimas décadas, revelando um elevado potencial para uma variedade de aplicações, como, por exemplo, na veiculação de fármacos, em catálise, entre outras.

Os nanoreatores que, pelas suas propriedades únicas e excepcionais, despertaram um crescente interesse na comunidade científica desde a sua descoberta foram os nanotubos de carbono (CNTs)¹.

1.1. Nanotubos de Carbono (CNTs)

O carbono conhecido por ser um elemento versátil e abundante na natureza, com uma capacidade de adotar ligações químicas de carácter distinto e com diferentes hibridações – sp , sp^2 , sp^3 – forma até quatro ligações covalentes, dando origem às diferentes estruturas alotrópicas que se conhecem até hoje. As mais conhecidas são o diamante, a grafite e o fulereno, com propriedades e estruturas distintas².

Os CNTs são um novo membro dos alótropos de carbono, encontrando-se entre as nanoestruturas dos fulerenos e do grafeno, descobertos por Iijima, em 1991¹.

Os CNTs, de geometria cilíndrica, obtidos pelo enrolamento de uma, ou mais do que uma, camada monoatômica de grafeno, dão origem aos nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) ou aos nanotubos carbono de paredes múltiplas (MWCNT), respetivamente (Fig.1).

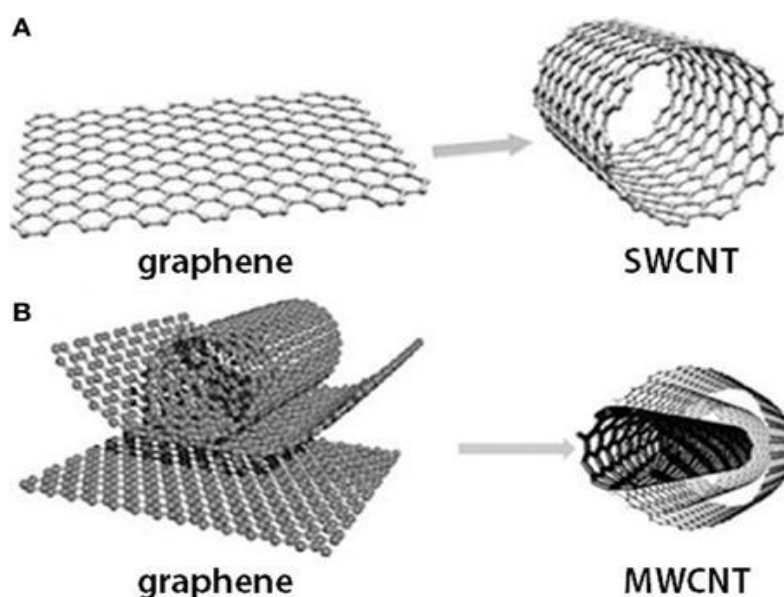


Figura 1 - Enrolamento de uma folha de grafeno, (A) originando nanotubos de carbono de parede simples, SWCNT, ou a partir de duas ou mais folhas, (B) os de paredes múltiplas, MWCNT [adaptado²].

As diferentes estruturas e propriedades eletrónicas dos CNTs, e que tornam estas nanoestruturas interessantes, dependem do tipo de enrolamento que as origina.

O enrolamento da camada de grafeno segundo a direção do vetor \vec{C} e um ângulo de quiralidade θ ($0^\circ < \theta < 30^\circ$), definem os índices vetoriais (n,m) pelos quais os CNTs são classificados e distinguidos na sua estrutura e comportamento eletrónico, semiconductor ou metálico (Fig.2).

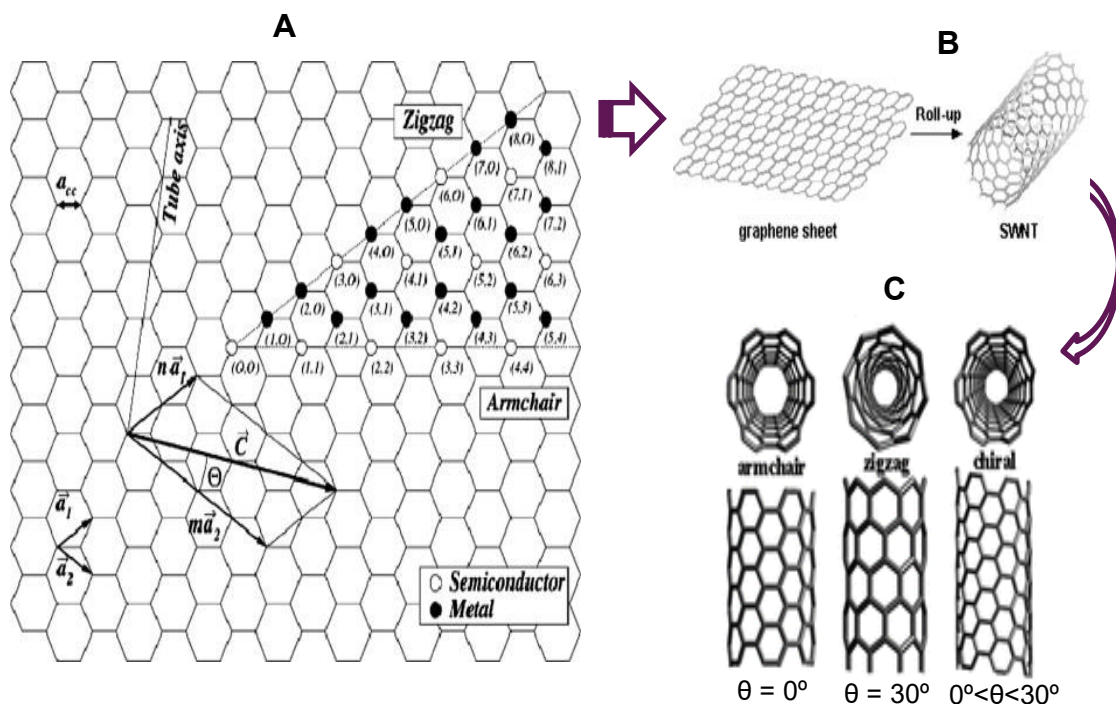


Figura 2 - A, B – Representação esquemática do tipo de enrolamento da folha de grafeno para formar CNTs [adaptado³]; C – Tipos de estruturas que podem ser obtidas armchair, zig-zag e quiral [adaptado^{3,25}].

O diâmetro dos CNT pode ser calculado através da equação 1:

$$d_t = \left(\frac{\sqrt{3}}{\pi}\right) a_{cc} (\sqrt{m^2 + mn + n^2}) \quad \text{Equação 1}$$

em que a_{cc} é a distância média entre carbonos, 1.421 Å, na estrutura hexagonal que os constituem. Assim como o ângulo quiral através da equação 2:

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \right) \quad \text{Equação 2}$$

Desta forma, podem ser obtidos três tipos de estruturas de CNTs classificados em *armchair* (n,n) se $\theta=0^\circ$, em *zig-zag* ($n,0$) se $\theta=30^\circ$ e em *quiral* (n,m) se $0^\circ < \theta < 30^\circ$, cuja diferença entre os vetores n e m ($n-m$) define o comportamento eletrónico dos mesmos. Se ($n-m$) for múltiplo de três o nanotubo tem um comportamento metálico; se ($n-m$) não for múltiplo de três então o nanotubo terá um comportamento semiconductor⁵.

Assim sendo, os CNTs *armchair* exibem um comportamento metálico, os *quirais* exibem um comportamento semiconductor e os *zig-zag* podem apresentar um dos comportamentos referidos, sendo que quando n é múltiplo de 3 exibe o carácter metálico⁶.

Existem muitas aplicações propostas para os CNTs tirando partido quer das suas estruturas quer da sua condutividade térmica e elétrica^{4,6}.

1.2. CNTs como Nanoreatores

A importância da relação entre a estrutura e as propriedades eletrónicas justifica a necessidade de um maior controlo sobre a estrutura dos CNTs, cuja cavidade interna permite o encapsulamento de moléculas as quais, sob confinamento espacial e químico, podem mostrar alterações dramáticas nas suas propriedades físicas e químicas, quando comparadas com as condições em fase gasosa. Podem, assim, os CNTs funcionar como nanoreatores.

Por isso, o efeito de confinamento de uma variedade de moléculas, assim como, o estudo de reações químicas, têm sido extensivamente estudados, no sentido de desenvolver estratégias que permitam a realização de certas reações não favoráveis noutros meios, e/ou melhorar o rendimento e sustentabilidade de reações já utilizadas na sua aplicação prática⁷.

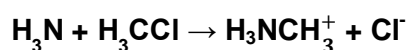
Os CNTs com elevada estabilidade química, e propriedades únicas, despoletaram um crescente interesse no estudo do efeito que o seu confinamento poderá ter em diversas reações, podendo estes nanoreatores ter um papel catalítico na velocidade de reação.

Assim, para aprofundar o estudo neste campo e estabelecerem-se relações entre a energética das reações e a reatividade e propriedades eletrónicas dos CNTs, procura-se partir do estudo de reações já bem caracterizadas em meio aquoso e em fase gasosa.

1.3. Reação de *Menshutkin*

Uma conhecida reação de *Menshutkin* de substituição nucleófila bimolecular (S_N2), de alquilação de uma amina terciária por um haloalcano, revelou-se uma boa candidata ao estudo dos CNTs. Sendo uma reação cujos reagentes neutros originam um sal de amónio quaternário e um ião de halogéneo como produtos carregados (Eq.3), torna-a bastante interessante para avaliar o efeito dos CNTs nas suas propriedades.

Menshutkin estudou o efeito do solvente na reação concluindo que a velocidade específica da mesma depende da polaridade do solvente.⁸



Equação 3

Os estudos relativos à influência da polaridade do solvente mostraram o elevado efeito que esta tem neste tipo de espécies, revelando que espécies carregadas são estabilizadas com o aumento da mesma, diminuído, no geral, a energia de ativação da reação^{6,7}.

No mecanismo da reação S_N2 , o nucleófilo reage com o haloalcano, atacando o seu carbono numa direção oposta ao grupo de saída, o halogeneto, que se afasta pelo lado oposto provocando a inversão da estereoquímica da reação.

Uma vez que o passo do grupo de entrada coincide com o passo do grupo de saída, estas reações ocorrem apenas num passo considerado o passo limitante da reação, correspondendo a uma cinética de segunda ordem (Eq.4)⁹.

$$V = k \times [\text{CH}_3\text{Cl}] \times [\text{NH}_3]$$

Equação 4

2. Metodologia

O sucesso dos métodos computacionais, fazendo uso da física quântica e da química teórica e computacional, deve-se ao facto de, através destes, ser possível prever resultados que sejam relevantes e que experimentalmente seriam muito demorados e dispendiosos.

Com as simulações computacionais tem sido possível aprofundar o estudo das estruturas dos CNTs e das suas propriedades, assim como alterações das mesmas resultantes de processos de funcionalização, e ainda o efeito destes em moléculas e reações químicas confinadas no seu interior.

Estes estudos têm proporcionado um contributo significativo nas mais diversas áreas de investigação, permitindo prever estratégias para o desenvolvimento experimental tendo em vista a sua aplicação prática e real.

O estudo em questão é baseado numa técnica computacional com dois níveis de tratamento, onde o sistema reacional é tratado a nível quântico um pouco mais rigoroso do que o CNT que o envolve, através da teoria dos funcionais de densidade (DFT) que é vista como uma das que melhor descrevem atualmente as reações S_N2 ^{10,11}.

2.1. Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

A DFT é uma metodologia da mecânica quântica amplamente utilizada como uma aplicação generalizada em química e física. Com origem que pode ser remetida à década de 1920 com o trabalho de Thomas¹² e Fermi¹³, os métodos DFT surgiram como um formalismo bem fundamentado na sequência dos trabalhos de Hohenberg, Kohn e Sham na década de 1960^{14,15}. Mas foi, na década de 1990, com o desenvolvimento do funcional densidade B3LYP¹⁶⁻¹⁸ que a aplicação generalizada da DFT se tornou uma realidade.

De facto, os métodos DFT são capazes de incluir a correlação electrónica nos cálculos, oferecendo a vantagem de ser menos exigente computacionalmente do que outros métodos computacionais, com um elevado nível de exatidão e com resultados para cálculos de geometrias moleculares e mínimos energéticos bastante eficazes¹⁹.

Hoje em dia, uma infinidade de funcionais de densidade, com diferentes níveis de exatidão, custo computacional e com diferente parametrização, estão disponíveis e o número de alternativas continua a crescer a cada ano, levando a exatidão da DFT na determinação de propriedades químicas a novos níveis.

No entanto, apesar da ampla gama de alternativas disponíveis, atualmente a maioria da comunidade científica ainda continuar a usar o funcional de densidade que marcou a era dos funcionais híbridos (H-GGA), o B3LYP²⁰. Este funcional corresponde a um funcional de permuta de três parâmetros de Becke (B3) proposto em 1993 com um funcional de correlação Lee, Yang, e Parr (LYP), que incluem os termos locais e não locais. Assim como o funcional B3PW91 também com uma permuta de três parâmetros de Becke e com funcional de correlação do gradiente de Perdew e Wang criado em 1991 (PW91)²¹. Embora não sendo estes perfeitos já foram utilizados numa ampla gama de sistemas químicos e, portanto, bem conhecidos os seus pontos positivos e negativos.

As alternativas são diversificadas, diferindo numa grande variedade de aspectos, no entanto o desempenho depende muito do problema em estudo.

Atualmente outros métodos têm sido estudados, os chamados métodos híbridos-meta GGA (HM-GGA). Entre estes encontramos um dos funcionais mais recentes com alguns dos melhores resultados atualmente existentes, o M062X proposto por Y. Zhao e Donald G. Truhlar em 2008²².

A melhoria dos resultados pela DFT é conseguida pelo aperfeiçoamento dos funcionais utilizados e pela escolha criteriosa das funções de base que tentam caracterizar o comportamento do funcional desconhecido¹⁸.

2.2. Funções de Base

As funções de base são um conjunto de funções conhecidas, centradas nos núcleos atômicos que tentam caracterizar o comportamento de uma densidade electrónica desconhecida, e a sua utilização deverá originar resultados que sejam úteis do ponto de vista químico, assim como devem conduzir a uma resolução simplificada dos integrais de correlação e de permuta, cujo cálculo não envolva elevados custos computacionais.

As funções de base que mais se destacaram foram as funções de base do tipo Slater (STO) e as funções de base do tipo Gaussiano (GTO).

Embora as STO descrevam com maior exatidão o comportamento dos eletrões perto do núcleo relativamente às GTO, estas últimas são mais fáceis de implementar do ponto de vista matemático e do ponto de vista computacional menos exigentes.

Usam-se por isso combinações fixas de gaussianas, as primitivas, de modo a se obter uma melhor aproximação das STO.

3. Procedimentos

Um conjunto de diferentes SWCNT do tipo armchair e zig-zag foram gerados usando o programa TubeGen 3.4²³, recorrendo-se posteriormente ao programa GaussView 5²⁶ para criar e introduzir as estruturas que compõem a reação de Menshutkin em estudo, no interior dos mesmos, assim como para a sua caracterização.

A metodologia computacional baseada na DFT foi então usada para caracterizar as diferentes etapas da referida reação quando confinada em diferentes SWCNT.

Os cálculos levados a cabo para este estudo foram realizados usando o software Gaussian 09²⁷, tendo sido considerados os funcionais B3LYP, B3PW91 e o M062X, sendo os dois primeiros os mais utilizados neste tipo de estudos e o último sendo dos mais recentes. As funções de base utilizadas foram as *double-zeta* de Pople 6-31++g(d,p) para descrever o sistema reacional e as 3-21g para os SWCNT.

3.1. Mecanismo Reacional

De acordo com o objetivo desta dissertação, iniciou-se o estudo computacional com a reação S_N2 de Menshutkin (Eq.3), anteriormente referida por se tratar de uma boa candidata à avaliação do meio em que decorre.

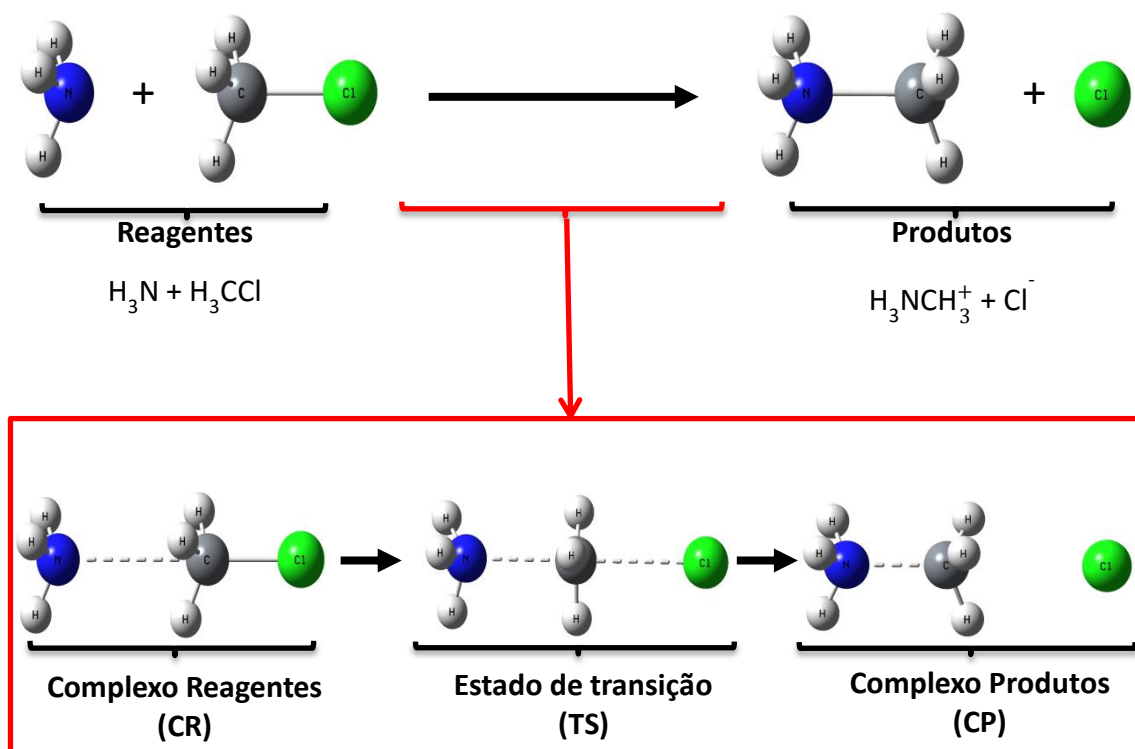


Figura 3 – Mecanismo da reação $\text{S}_{\text{N}}2$ de Menshutkin.

Esta reação de substituição nucleófila, cujos reagentes neutros originam produtos carregados, ocorre ao longo de cinco passos, no entanto é seguida segundo o mecanismo intermédio decomposto em três passos, de forma a tornar viáveis os cálculos computacionais (Fig3). Em primeiro lugar, os reagentes interatuam mantendo ainda as suas características individuais e formando um complexo de reagentes (CR) que será considerado como ponto inicial da reação. Após a passagem do estado de transição (TS), e antes da separação completa, os produtos de reação formam um complexo estável (CP) que será considerado o ponto estacionário final da reação.

Iniciou-se o estudo da reação de *Menshutkin* no vazio, realizando-se as otimizações dos três diferentes passos envolvidos no mecanismo reacional, utilizando os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X com a função de base 6-31++g(d,p).

3.2. SWCNT usados

Na tabela 1 encontram-se listados os vários SWCNT, do tipo *armchair* e do tipo *zig-zag*, usados neste estudo e respetivos diâmetros calculados através da equação 1.

Tabela 1 – SWCNT usados neste estudo

SWCNT			
Comprimento $\approx 17\text{\AA}$			
<i>Armchair</i>		<i>Zig-Zag</i>	
SWCNT (n, m=n)	Diâmetro (Å)	SWCNT (n, m=0)	Diâmetro (Å)
(4,4)	5,43	-	-
(5,5)	6,78	(5,0)	3,92
(6,6)	8,14	(6,0)	4,70
(7,7)	9,50	(7,0)	5,48
(8,8)	10,86	(8,0)	6,27
(9,9)	12,21	(9,0)	7,05
(10,10)	13,57	(10,0)	7,83

O comprimento dos nanotubos escolhido resultou de um compromisso entre o maior afastamento possível das extremidades dos mesmos relativamente às espécies reacionais e o custo computacional. Para que se mantivessem aproximadamente os mesmos tamanhos em todos os casos estudados, e não houvesse cortes na estrutura periódica dos nanotubos, usaram-se os períodos de cinco repetições, $k=5$, para os SWCNT do tipo *armchair*, e de oito repetições, $k=8$, para os SWCNT do tipo *zig-zag*.

Como os nanotubos gerados são finitos e incompletos nas extremidades, foi necessário completar a valência dos átomos de carbono nesta zonas adicionando átomos de hidrogénio de modo a evitar deformações na estrutura do nanotubo e manter a hibridação sp^2 dos átomos de carbono.

A quiralidade e o diâmetro dos vários SWCNT apresentados, assim como a posição espacial dos complexos reacionais dentro dos mesmos, foram parâmetros a ter em conta no sentido de avaliar os seus efeitos nos resultados energéticos e estruturais dos caminhos da reação.

3.3. Confinamento da Reação

Os complexos reacionais de *Menshutkin* foram confinados no interior de cada um dos SWCNT. Inicialmente, os respetivos complexos foram confinados numa posição próxima da parede do nanotubo (posição 1 - Fig. 4), com as moléculas constituintes

alinhadas num ângulo de 180° e sempre paralelamente ao eixo do mesmo, procedendo-se em seguida à otimização total do sistema sem restrições de simetria de forma a avaliar a influência desta no caminho reacional. Posteriormente, usou-se o centro do nanotubo como posição inicial dos complexos reacionais, (posição 3 - Fig. 4), e procedeu-se igualmente à otimização do sistema.

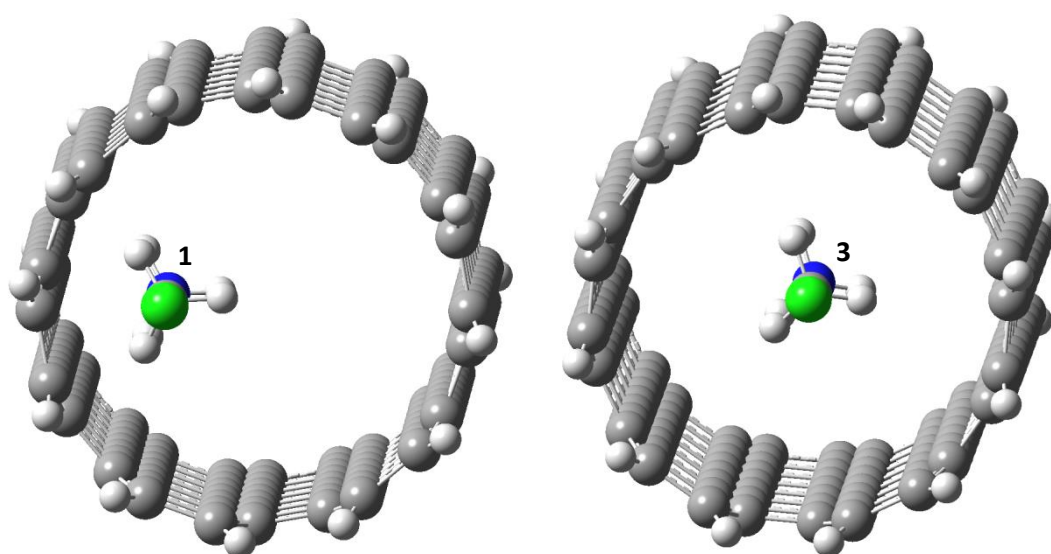


Figura 4 – Posição espacial inicial dos complexos reacionais de Menshutkin no interior dos SWCNT.

Procedeu-se às otimizações dos três passos envolvidos no mecanismo reacional confinados nos diferentes nanotubos, usando os mesmos funcionais referidos anteriormente e as bases 6-31++g(d,p) e 3-21g, respetivamente para as espécies da reação e para o CNT.

4. Resultados e Discussão

Apresentam-se os resultados de interesse neste estudo relativos à reação de *Menshutkin* no interior dos vários SWCNT.

Para comparação do efeito do ambiente do SWCNT na reação, esta foi também estudada no vazio com o mesmo nível de cálculo e os resultados são igualmente apresentados.

Para cada caso considerado na secção, usaram-se as estruturas otimizadas dos reagentes (CR) e produtos (CP) para localizar o estado de transição (TS) que os liga na superfície de potencial, usando uma estrutura tentativa que se pode prever dada a simetria simples da reação de *Menshutkin* estudada, e usando o método *Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton* (STQN)²⁴ implementado no Gaussian09.

4.1. SWCNT *armchair*

4.1.1. Posição espacial dos complexos reacionais

Podemos observar de um ponto de vista qualitativo a posição espacial inicial dos complexos reacionais em cada SWCNT do tipo *armchair*, e a posição espacial para a qual tendem após encontrarem o seu ponto estacionário da respetiva superfície de energia potencial (Tab. 2). Conforme já referido, a posição 1 representa uma posição inicial próxima da parede do CNT, a posição 3 representa uma posição central no CNT, e a posição 2 representa uma posição intermédia entre as posições 1 e 3 (Fig.5).

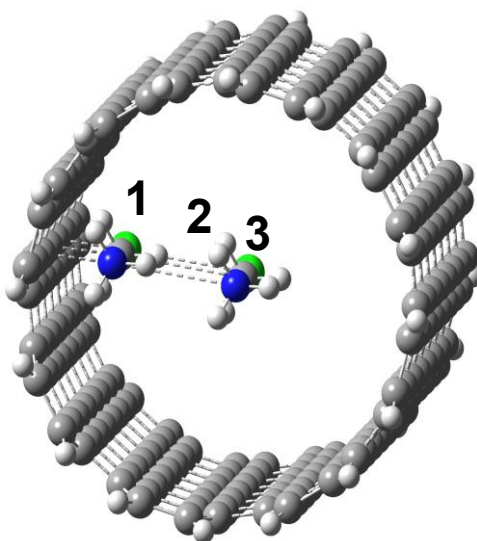


Figura 5 – Posição espacial inicial vs final dos complexos reacionais de Menshutkin no interior dos SWCNT.

Tabela 2 – Posição espacial inicial vs final dos complexos da reação S_N2 de *Menshutkin* nos diferentes SWCNT do tipo *armchair*. Posições 1, 2 e 3 de acordo com Fig. 5.

SWCNT <i>armchair</i>			
Comprimento $\approx 17\text{\AA}$			
SWCNT (n, m=n)	Diâmetro (\AA)	Posição Espacial dos Complexos inicial \rightarrow final	
(4,4)	5,43	1 \rightarrow 3	3 \rightarrow 3
(5,5)	6,78	1 \rightarrow 3	3 \rightarrow 3
(6,6)	8,14	1 \rightarrow 2	3 \rightarrow 3
(7,7)	9,50	1 \rightarrow 2	3 \rightarrow 2
(8,8)	10,86	1 \rightarrow 2	3 \rightarrow 3
(9,9)	12,21	1 \rightarrow 2	3 \rightarrow 3
(10,10)	13,57	1 \rightarrow 2	3 \rightarrow ?(3)

Verifica-se para os SWCNT do tipo *armchair* de diâmetro mais pequeno, nomeadamente para os (4,4) e (5,5), os complexos (CR e CP) encontram após otimização o seu ponto estacionário de mínimo de energia próximo do centro do

nanotubo, posição 3, mesmo que o ponto de partida seja próximo da parede. Para o SWCNT (7,7) os complexos encontram a mesma posição estacionária intermédia 2 quer o ponto inicial da otimização seja próximo da parede do nanotubo ou no centro. As posições finais já não são idênticas para os restantes sistemas reacionais, (6,6), (8,8), (9,9) e (10,10), estando ainda a decorrer a otimização para este último partindo da posição inicial no centro do nanotubo, prevendo-se que se mantenha na posição 3, visto que, apesar do cálculo computacional ainda estar em decurso, parece manter essa tendência.

No geral, à medida que o diâmetro dos SWCNT deste tipo aumenta, os complexos cuja posição inicial se situava em 1 encontram o seu ponto estacionário numa posição intermédia entre esta e a posição 3. Para os complexos cuja posição inicial partia do centro do nanotubo, posição 3, mantiveram-se no centro. Apenas para o SWCNT (7,7) cujos complexos partem do centro não foi verificada a mesma tendência dos restantes, encontrando o seu ponto estacionário na posição intermédia.

4.1.2. Perfil estrutural

As distâncias C1-CI5 e C1-N6, e os ângulos H2-C1-CI5, H3-C1-CI5, H4-C1-CI5, H7-N6-C1, H8-N6-C1, H9-N6-C1 e N6-C1-CI5 (Fig.6) das três estruturas envolvidas no mecanismo reacional, CR, TS e CP, foram medidas nas suas estruturas iniciais, após otimização no vazio, e no interior de cada um dos diferentes CNTs para cada uma das posições espaciais estudadas. Os respetivos valores encontram-se apresentados nas tabelas em anexo, para cada um dos funcionais usados.

Verificou-se o rearranjo das estruturas durante a sua otimização com ligeiras distorções angulares e algumas diferenças nas distâncias medidas não muito significativas comparativamente às estruturas iniciais. Para todos os sistemas, verificou-se o desalinhamento do ângulo entre N6-C1-CI5 inicialmente de 180°, das espécies químicas constituintes das estruturas em análise, que se encontravam paralelas ao eixo do CNT. Este desalinhamento é mais acentuado para os SWCNT cuja posição final é a intermédia entre a parede do CNT e o centro do mesmo, 2 (Fig.5).

Comparativamente ao perfil apresentado por cada um dos funcionais, estes apresentam uma performance semelhante sem diferenças significativas.

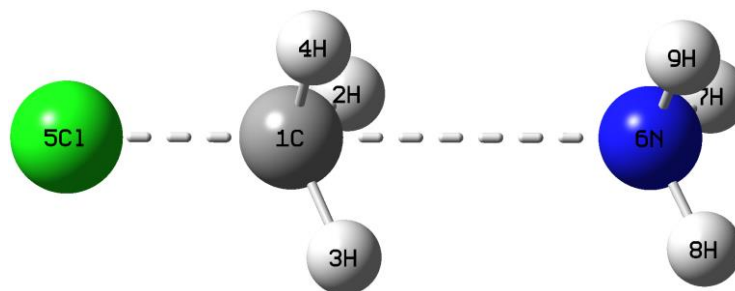


Figura 6 – Espécies químicas constituintes das estruturas (CR, TS e CP) que compõe a reação S_N2 de *Menshutkin*.

4.1.3. Perfil energético

Apresentam-se de seguida os valores energéticos correspondentes ao mínimo de energia encontrado por cada uma das estruturas da reação S_N2 de *Menshutkin*, no vazio e quando confinada nos diferentes SWCNT do tipo *armchair*, e respetivas energias relativas calculadas em relação ao complexo reagentes, assim como as respetivas superfícies de energia potencial.

Tabela 3 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação S_N2 de *Menshutkin*, no vazio e quando confinada em SWCNT (4,4), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

		SWCNT(4,4)					
		CRvazio	TSvazio	CPvazio	CR	TS	CP
B3LYP	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,685	-556,633	-556,634	-5416,689	-5416,661	-5416,695
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	32,6	32,0	0,0	17,6	-3,6
B3PW91	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,594	-556,540	-556,542	-5414,853	-5414,842	-5414,862
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	33,4	35,4	0,0	7,2	-5,4
M062X	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,584	-556,527	-556,533	-5415,104	-5415,066	-5415,105
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	32,4	31,8	0,0	24,4	-0,6

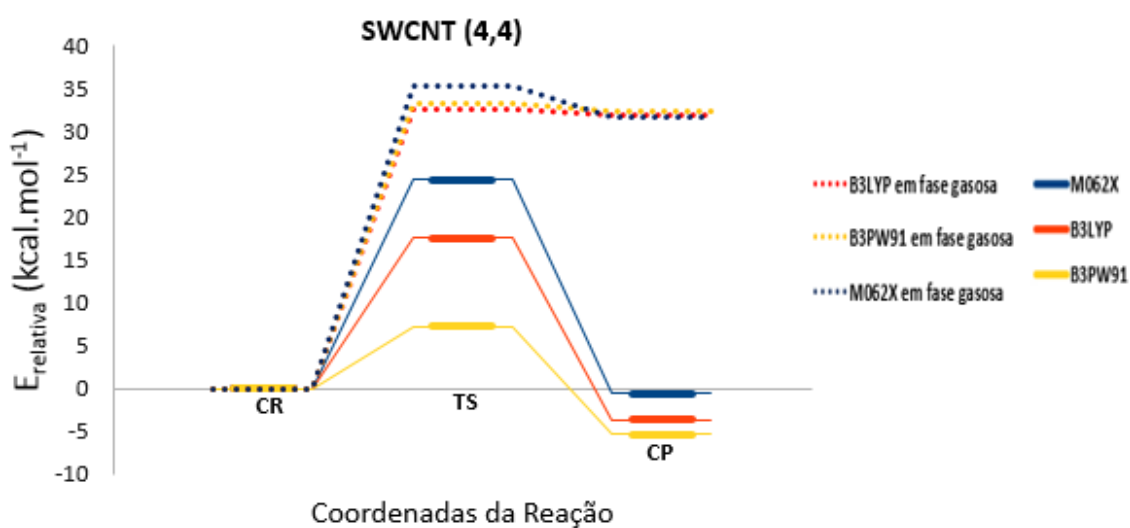


Figura 7 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (4,4) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

Tabela 4 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação S_N2 de *Menshutkin*, no vazio e quando confinada em SWCNT (5,5), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

		SWCNT(5,5)					
		CRvazio	TSvazio	CPvazio	CR	TS	CP
B3LYP	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,685	-556,633	-556,634	-6632,429	-6632,399	-6632,418
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	32,6	32,0	0,0	18,6	6,6
B3PW91	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,594	-556,541	-556,542	-6630,108	-6630,078	-6630,098
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	33,4	35,4	0,0	19,0	6,4
M062X	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,584	-556,528	-556,533	-6630,432	-6630,396	-6630,423
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	32,4	31,8	0,0	22,3	5,4

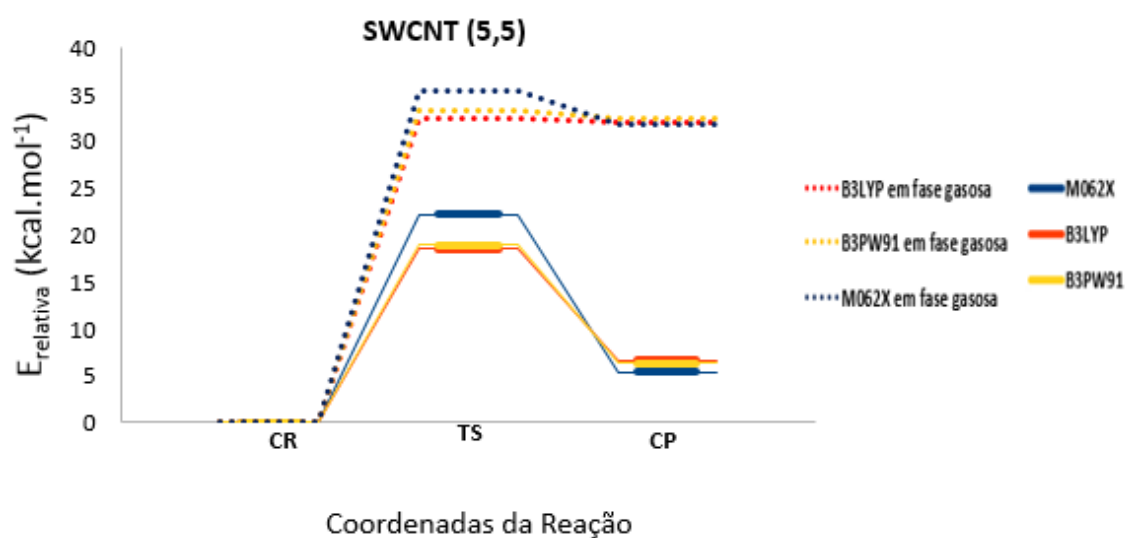


Figura 8 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (5,5) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

Tabela 5 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação S_N2 de *Menshutkin*, no vazio e quando confinada em SWCNT (6,6), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

		SWCNT(6,6)					
		CRvazio	TSvazio	CPvazio	CR	TS	CP
B3LYP	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,685	-556,633	-556,634	-7847,920	-7847,884	-7847,890
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	32,6	32,0	0,0	22,3	18,5
B3PW91	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,594	-556,541	-556,542	-7845,132	-7845,098	-7845,107
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	33,4	35,4	0,0	21,6	15,6
M062X	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,584	-556,528	-556,533	-7845,486	-7845,448	-7845,465
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	32,4	31,8	0,0	24,4	13,3

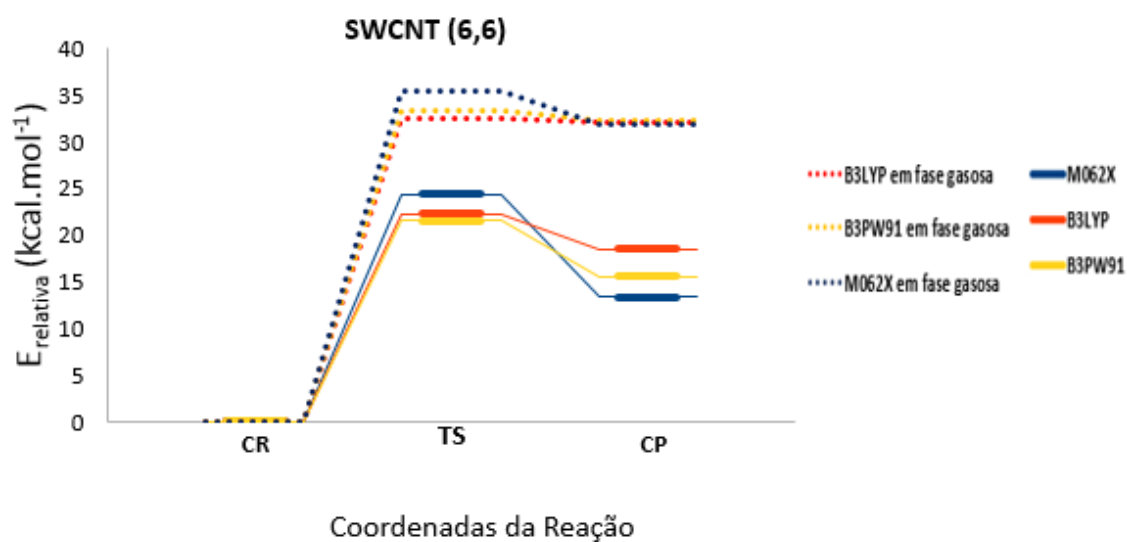


Figura 9 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (6,6) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

Tabela 6 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação S_N2 de *Menshutkin*, no vazio e quando confinada em SWCNT (7,7), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

		SWCNT(7,7)					
		CRvazio	TSvazio	CPvazio	CR	TS	CP
B3LYP	E _{SCF} / hartree	-556,685	-556,633	-556,634	-9063,356	-9063,317	-9063,328
	E _{relativa} / kcal mol ⁻¹	0,0	32,6	32,0	0,0	24,6	17,6
B3PW91	E _{SCF} / hartree	-556,594	-556,541	-556,542	-9060,120	-9060,080	-9060,093
	E _{relativa} / kcal mol ⁻¹	0,0	33,4	35,4	0,0	24,9	16,6
M062X	E _{SCF} / hartree	-556,584	-556,528	-556,533	-9060,524	-9060,481	-9060,501
	E _{relativa} / kcal mol ⁻¹	0,0	32,4	31,8	0,0	27,0	14,7

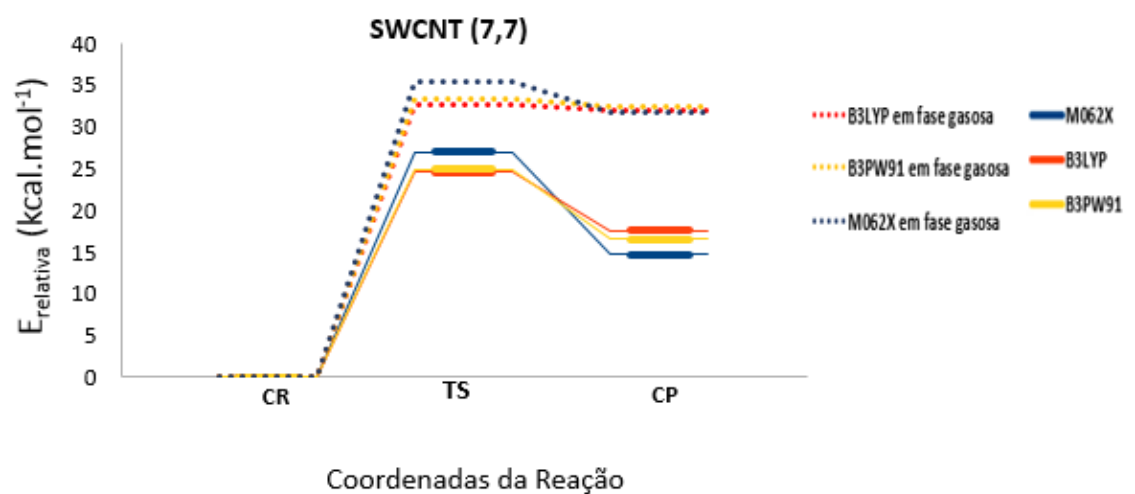


Figura 10 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (7,7) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

Tabela 7 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação S_N2 de *Menshutkin*, no vazio e quando confinada em SWCNT (8,8), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

		SWCNT(8,8)					
		CRvazio	TSvazio	CPvazio	CR	TS	CP
B3LYP	E _{SCF} / hartree	-556,685	-556,633	-556,634	-10278,777	-10278,735	-10278,744
	E _{relativa} / kcal mol ⁻¹	0,0	32,6	32,0	0,0	26,2	20,8
B3PW91	E _{SCF} / hartree	-556,594	-556,541	-556,542	-10275,088	-10275,046	-10275,056
	E _{relativa} / kcal mol ⁻¹	0,0	33,4	35,4	0,0	26,4	19,8
M062X	E _{SCF} / hartree	-556,584	-556,528	-556,533	-10275,547	-10275,503	-10275,521
	E _{relativa} / kcal mol ⁻¹	0,0	32,4	31,8	0,0	27,9	16,6

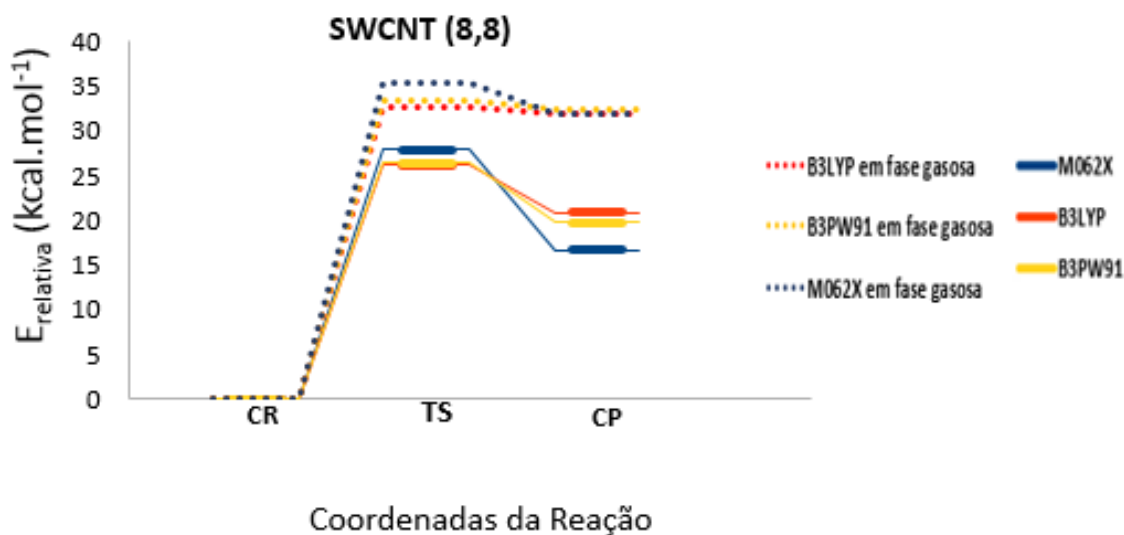


Figura 11 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (8,8) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

Tabela 8 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação S_N2 de *Menshutkin*, no vazio e quando confinada em SWCNT (9,9), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

		SWCNT(9,9)					
		CRvazio	TSvazio	CPvazio	CR	TS	CP
B3LYP	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,685	-556,633	-556,634	-11494,179	-11494,138	-11494,147
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	32,6	32,0	0,0	25,5	20,1
B3PW91	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,594	-556,541	-556,542	-11490,038	-11489,996	-11490,008
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	33,4	35,4	0,0	26,6	19,0
M062X	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,584	-556,528	-556,533	-11490,554	-11490,509	-11490,525
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	32,4	31,8	0,0	28,2	17,9

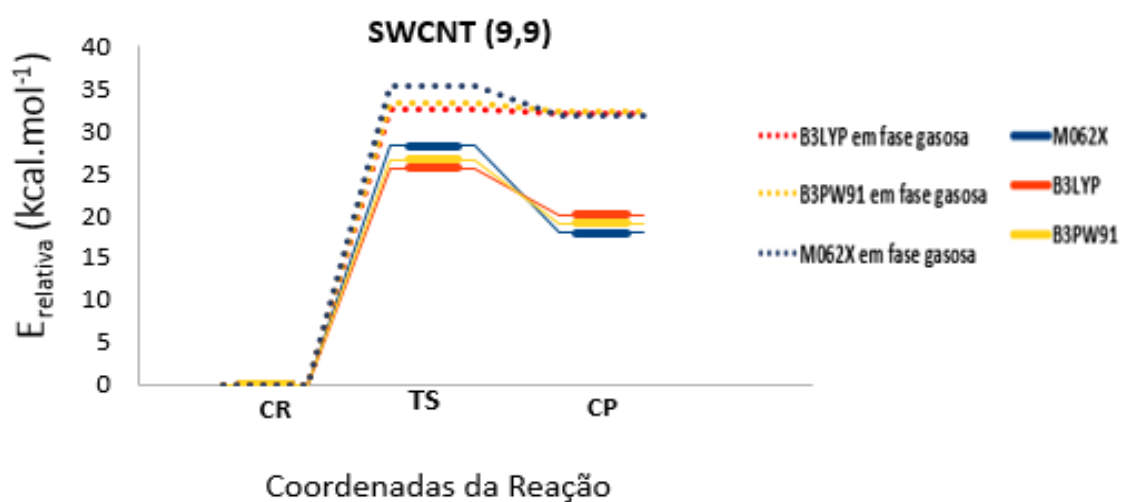


Figura 12 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (9,9) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

Tabela 9 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação S_N2 de *Menshutkin*, no vazio e quando confinada em SWCNT (10,10), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

		SWCNT(10,10)					
		CRvazio	TSvazio	CPvazio	CR	TS	CP
B3LYP	$E_{SCF} /$ hartree	-556,685	-556,633	-556,634	-12709,572	-12709,529	-12709,539
	$E_{relativa} /$ kcal mol⁻¹	0,0	32,6	32,0	0,0	27,0	20,3
B3PW91	$E_{SCF} /$ hartree	-556,594	-556,541	-556,542	-12704,974	-12704,935	-12704,948
	$E_{relativa} /$ kcal mol⁻¹	0,0	33,4	35,4	0,0	24,8	16,9
M062X	$E_{SCF} /$ hartree	-556,584	-556,528	-556,533	-12705,550	-12705,506	-12705,522
	$E_{relativa} /$ kcal mol⁻¹	0,0	32,4	31,8	0,0	27,5	17,6

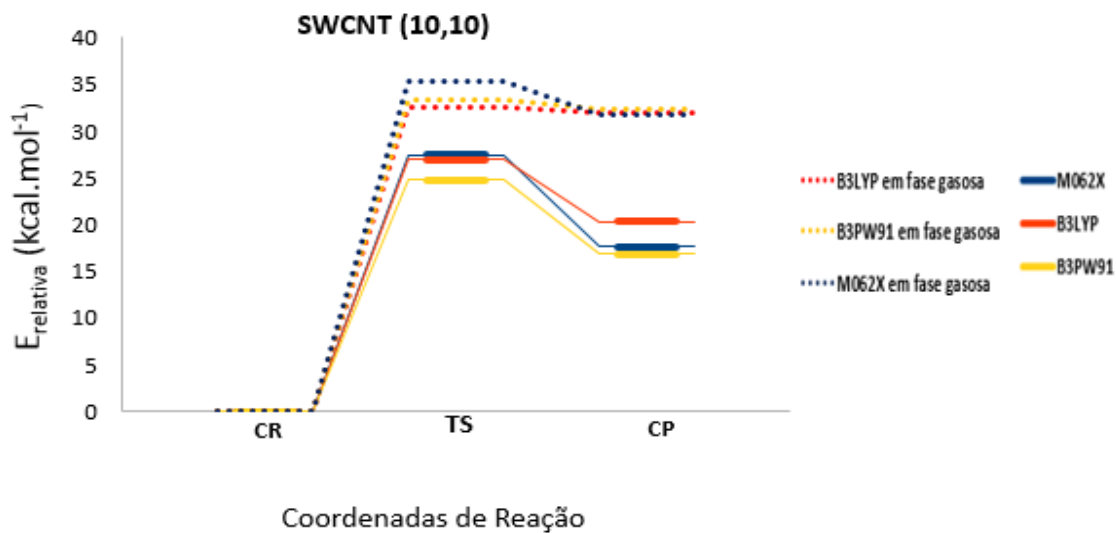


Figura 13 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (10,10) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

Através das superfícies de energia potencial obtidas, Figs. 7 a 13, confirma-se que a reação de *Menshutkin* é bastante endotérmica em fase gasosa, diminuindo a sua endotermicidade quando confinada nos SWCNT do tipo *armchair* e com uma estreita relação com os diâmetros dos mesmos.

Pode-se visualizar nos SWCNT(4,4), correspondente ao nanotubo de menor diâmetro, a reação diminui drasticamente a sua endotermicidade tornando-se ligeiramente exotérmica.

Relativamente à metodologia utilizada, existe uma performance similar entre os conjuntos dos funcionais de densidade e bases aplicados, não sendo as alterações visualizadas significativas entre eles, descrevendo o sistema reacional com o mesmo perfil.

4.2. SWCNT *zig-zag*

4.2.1. Posição espacial dos complexos reacionais

Tal como em 4.1.1, podemos observar de um ponto de vista qualitativo a posição espacial inicial dos complexos reacionais em cada SWCNT do tipo *zig-zag*.

Tabela 10 - Posição espacial inicial vs final dos complexos da reação S_N2 de *Menshutkin* nos diferentes SWCNT do tipo *zig-zag*. Posições 1, 2 e 3 de acordo com Fig. 5.

SWCNT <i>zig-zag</i>			
Comprimento $\approx 17\text{\AA}$			
SWCNT (n, m=0)	Diâmetro (\AA)	Posição Espacial dos Complexos inicial \rightarrow final	
(5,0)	3,92	1 \rightarrow 3	3 \rightarrow 3
(6,0)	4,70	1 \rightarrow 3	3 \rightarrow 3
(7,0)	5,48	1 \rightarrow 3	3 \rightarrow 3
(8,0)	6,27	1 \rightarrow 3	3 \rightarrow 3
(9,0)	7,05	1 \rightarrow 3	3 \rightarrow 3
(10,0)	7,83	1 \rightarrow 3	3 \rightarrow 3

Verifica-se que para os SWCNT do tipo *zig-zag* todos os complexos (CR e CP), encontram após otimização, o seu ponto estacionário de mínimo de energia próximo do centro do nanotubo, posição 3, mesmo que o ponto de partida seja próximo da parede, posição 1, ou do centro do mesmo.

4.2.2. Perfil estrutural

As distâncias C1-Cl5 e C1-N6, e os ângulos H2-C1-Cl5, H3-C1-Cl5, H4-C1-Cl5, H7-N6-C1, H8-N6-C1, H9-N6-C1 e N6-C1-Cl5 (Fig.6) das três estruturas envolvidas no mecanismo reacional, CR, TS e CP, medidos nas suas estruturas iniciais e após otimização de igual modo apresentado em 4.1.2, para cada um dos diferentes SWCNT do tipo *zig-zag* são apresentados nas tabelas em anexo para cada um dos funcionais.

O rearranjo das estruturas durante a sua otimização nos SWCNT *zig-zag*, apresentam maiores distorções angulares e diferenças nas distâncias comparativamente às estruturas iniciais. Para todos os sistemas, também se verificou o desalinhamento do ângulo entre N6-C1-Cl5 inicialmente de 180°, das espécies químicas constituintes das estruturas em análise, que se encontravam paralelas ao eixo do CNT.

4.2.3. Perfil energético

Apresentam-se de seguida os valores energéticos correspondentes ao mínimo de energia encontrado por cada uma das estruturas da reação S_N2 de *Menshutkin*, no vazio e quando confinada nos diferentes SWCNT do tipo *zig-zag*, e respetivas energias relativas calculadas em relação ao complexo reagentes, assim como as respetivas superfícies de energia potencial.

Tabela 11 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação S_N2 de *Menshutkin*, no vazio e quando confinada em SWCNT (5,0), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

		SWCNT(5,0)					
		CRvazio	TSvazio	CPvazio	CR	TS	CP
B3LYP	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,685	-556,633	-556,634	-3971,320	-3971,250	-3971,321
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	32,6	32,0	0,0	44,2	0,0
B3PW91	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,594	-556,541	-556,542	-3970,071	-3969,971	-3970,065
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	33,4	35,4	0,0	62,5	3,8
M062X	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,584	-556,528	-556,533	-3970,140	-3970,093	-3970,137
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	32,4	31,8	0,0	29,8	2,2

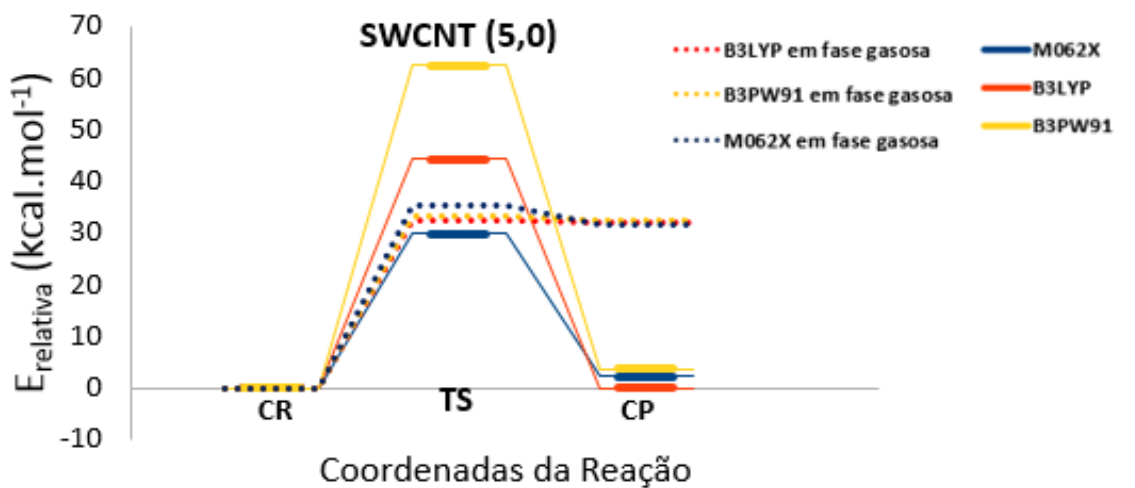


Figura 14 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (5,0) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

Tabela 12 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação S_N2 de *Menshutkin*, no vazio e quando confinada em SWCNT (6,0), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

		SWCNT(6,0)					
		CRvazio	TSvazio	CPvazio	CR	TS	CP
B3LYP	E _{SCF} / hartree	-556,685	-556,633	-556,634	-4655,619	-4655,585	-4655,629
	E _{relativa} / kcal mol ⁻¹	0,0	32,6	32,0	0,0	21,2	-6,6
B3PW91	E _{SCF} / hartree	-556,594	-556,541	-556,542	-4654,093	-4654,059	-4654,104
	E _{relativa} / kcal mol ⁻¹	0,0	33,4	35,4	0,0	21,5	-7,0
M062X	E _{SCF} / hartree	-556,584	-556,528	-556,533	-4654,233	-4654,201	-4654,221
	E _{relativa} / kcal mol ⁻¹	0,0	32,4	31,8	0,0	20,0	7,7

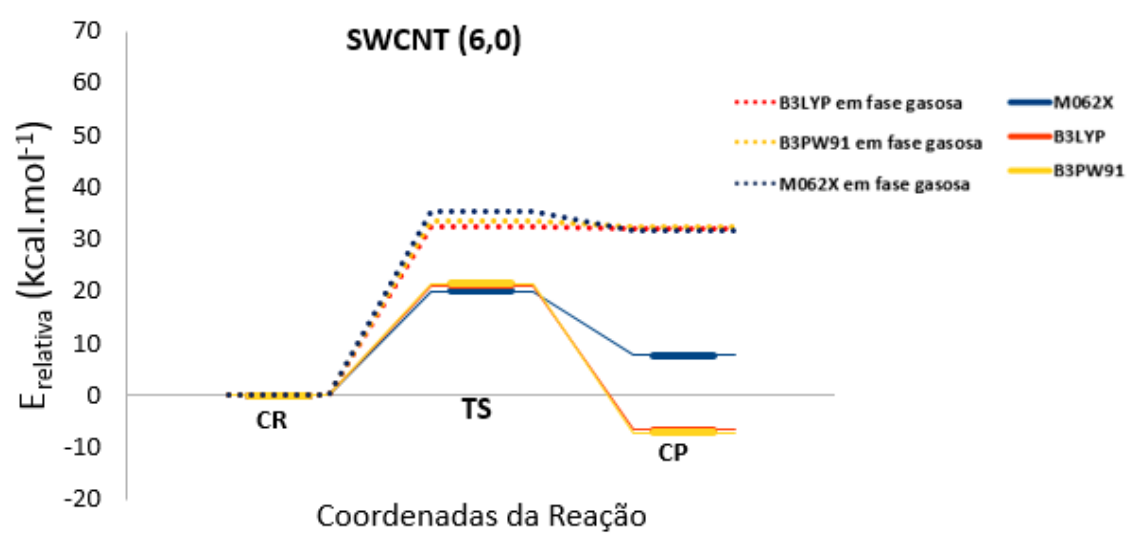


Figura 15 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (6,0) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

Tabela 13 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação S_N2 de *Menshutkin*, no vazio e quando confinada em SWCNT (7,0), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

		SWCNT(7,0)					
		CRvazio	TSvazio	CPvazio	CR	TS	CP
B3LYP	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,685	-556,633	-556,634	-5339,588	-5339,565	-5339,580
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	32,6	32,0	0,0	14,5	5,4
B3PW91	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,594	-556,541	-556,542	-5337,785	-5337,761	-5337,777
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	33,4	35,4	0,0	14,8	5,2
M062X	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,584	-556,528	-556,533	-5337,958	-	-5338,005
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	32,4	31,8	0,0	-	-29,2

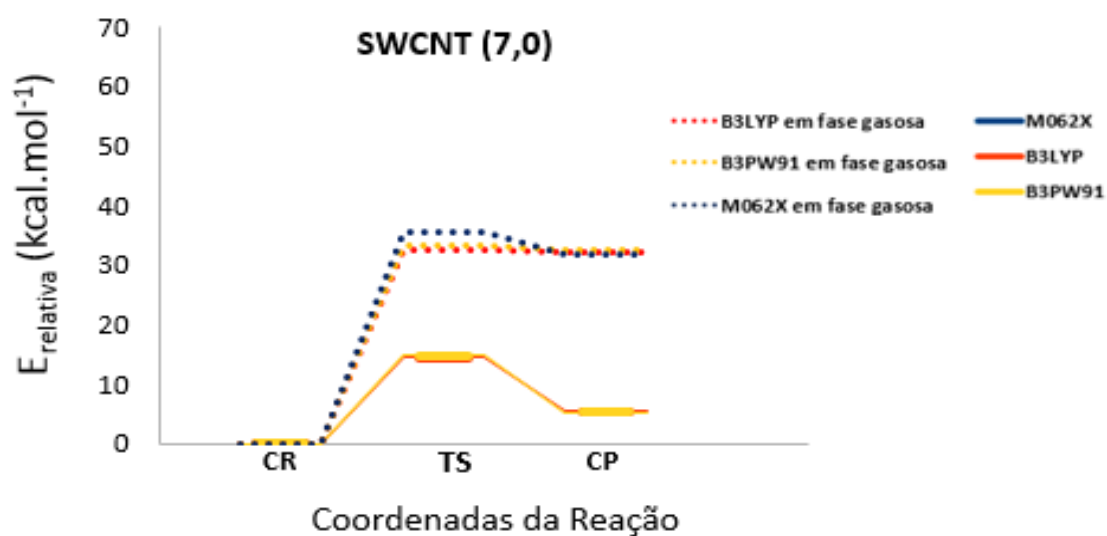


Figura 16 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (7,0) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

Tabela 14 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação S_N2 de *Menshutkin*, no vazio e quando confinada em SWCNT (8,0), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

		SWCNT(8,0)					
		CRvazio	TSvazio	CPvazio	CR	TS	CP
B3LYP	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,685	-556,633	-556,634	-6023,291	-6023,262	-6023,271
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	32,6	32,0	0,0	17,9	12,7
B3PW91	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,594	-556,541	-556,542	-6021,208	-6021,181	-6021,189
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	33,4	35,4	0,0	16,7	12,0
M062X	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,584	-556,528	-556,533	-6021,456	-6021,425	-6021,439
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	32,4	31,8	0,0	19,7	11,2

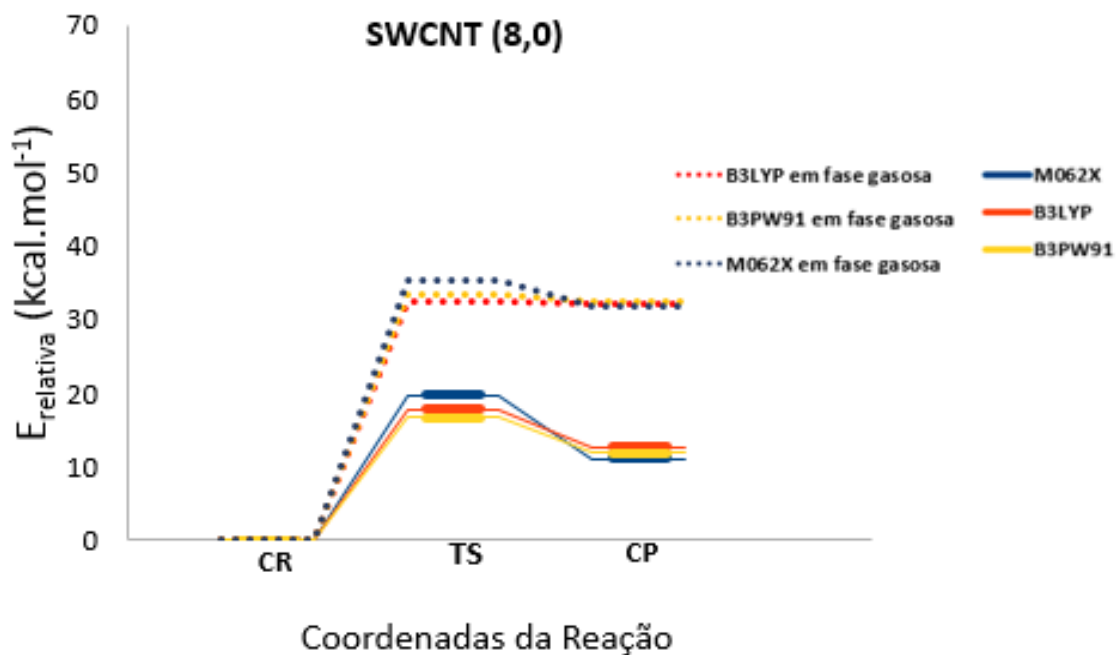


Figura 17 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (8,0) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

Tabela 15 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação S_N2 de *Menshutkin*, no vazio e quando confinada em SWCNT (9,0), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

		SWCNT(9,0)					
		CRvazio	TSvazio	CPvazio	CR	TS	CP
B3LYP	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,685	-556,633	-556,634	-6706,898	-	-6706,877
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	32,6	32,0	0,0	-	13,0
B3PW91	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,594	-556,541	-556,542	-6704,546	-6704,511	-6704,527
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	33,4	35,4	0,0	21,9	11,7
M062X	$E_{SCF} / \text{hartree}$	-556,584	-556,528	-556,533	-6704,796	-	-6704,811
	$E_{relativa} / \text{kcal mol}^{-1}$	0,0	32,4	31,8	0,0	-	-9,2

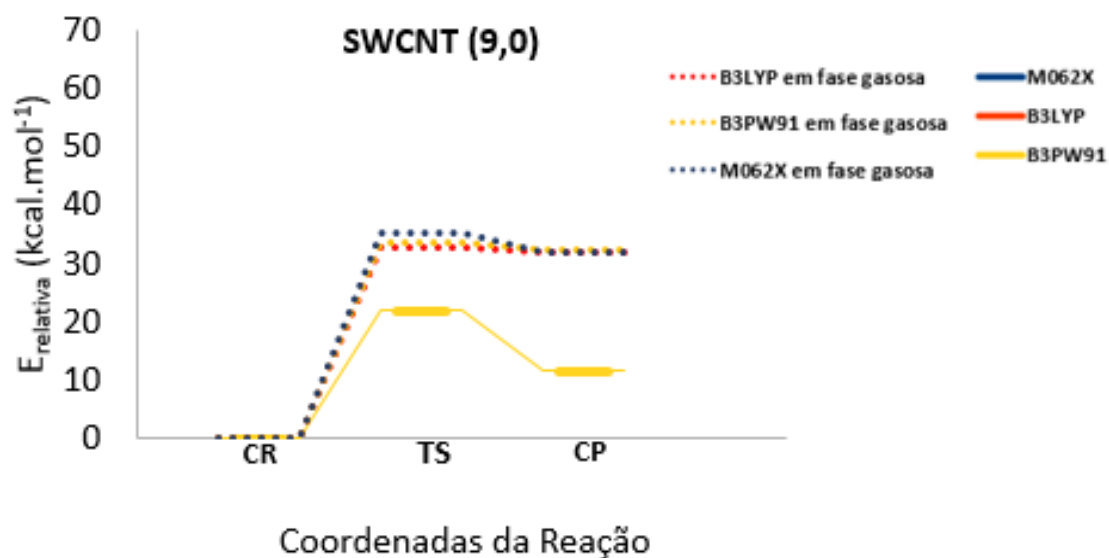


Figura 18 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (9,0) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

Tabela 16 - Mínimos energéticos correspondes aos estados estacionários das estruturas CR, TS e CP, constituintes da reação S_N2 de *Menshutkin*, no vazio e quando confinada em SWCNT (10,0), para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

		SWCNT(10,0)					
		CRvazio	TSvazio	CPvazio	CR	TS	CP
B3LYP	E _{SCF} / hartree	-556,685	-556,633	-556,634	-7390,440	-7390,408	-7390,413
	E _{relativa} / kcal mol ⁻¹	0,0	32,6	32,0	0,0	20,1	17,5
B3PW91	E _{SCF} / hartree	-556,594	-556,541	-556,542	-7387,827	-7387,793	-7387,802
	E _{relativa} / kcal mol ⁻¹	0,0	33,4	35,4	0,0	21,3	15,8
M062X	E _{SCF} / hartree	-556,584	-556,528	-556,533	-7388,093	-	-7388,072
	E _{relativa} / kcal mol ⁻¹	0,0	32,4	31,8	0,0	-	13,3

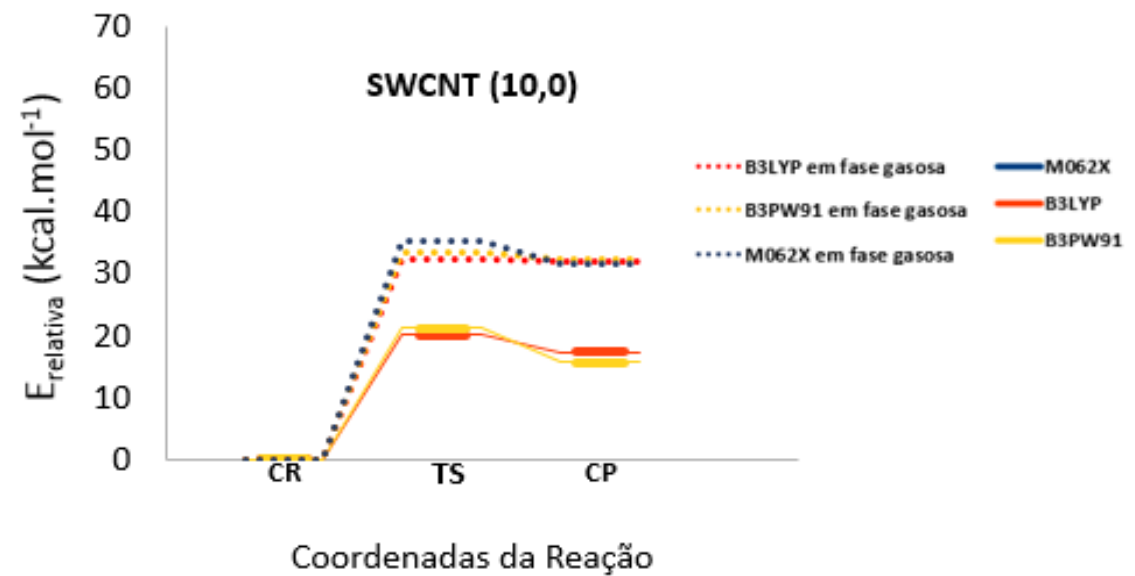


Figura 19 - Superfície de energia potencial da reação S_N2 de *Menshutkin* confinada no SWCNT (10,0) e em fase gasosa, para os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X.

Através das superfícies de energia potencial obtidas, Figs. 14 a 19, também se verifica que a reação de *Menshutkin* diminui a sua endotermicidade quando confinada nos SWCNT do tipo *zig-zag*, revelando a estreita relação com os diâmetros dos mesmos.

Pode-se visualizar nos SWCNT(5,0), correspondente ao nanotubo de menor diâmetro, a reação diminui drasticamente a sua endotermicidade, aumentando novamente à medida que o diâmetro destes aumenta.

Relativamente à metodologia utilizada, parece também existir uma performance similar entre os conjuntos dos funcionais de densidade e bases aplicados, uma vez que alguns dos cálculos ainda se encontram em decurso.

5. Conclusões

De acordo com o estudo apresentado nesta dissertação, podemos concluir que a nível estrutural se verificaram algumas diferenças entre as estruturas finais e as iniciais, correspondentes ao rearranjo das suas espécies químicas constituintes no ambiente em que se encontram, sendo estas diferenças mais significativas nos SWCNT do tipo *zig-zag*.

É confirmada a redução da endotermicidade da reação S_N2 de *Menshutkin* verificada no perfil energético no interior dos SWCNTs, quer para os SWCNT do tipo *armchair* quer para os do tipo *zig-zag*. A diminuição da barreira energética, como consequência da maior estabilização do TS relativamente a CR deve-se ao efeito polarizador das paredes dos SWCNT sobre a reação, o que leva ao aumento da velocidade da reação.

Relativamente à metodologia, os funcionais B3LYP, B3PW91 e M062X, apresentam uma performance muito semelhante, revelando, desta forma, que apesar do funcional M062X ser o mais recente, não se destaca de forma significativa dos restantes.

Conclui-se assim, que os resultados mostraram um forte efeito de polarização dos SWCNT, quer do tipo *armchair* quer do tipo *zig-zag*, na energia de ativação da reação e da sua endotermicidade.

Os resultados sugerem uma tendência geral de que os valores dos dois parâmetros energéticos são proporcionais ao diâmetro dos SWCNT estudados.

No futuro, e na continuação deste trabalho, pretende-se ainda avaliar o comportamento dos SWCNT do tipo *quiral* na reação modelo usada, e posteriormente, alargar este estudo a outras reações químicas.

Os SWCNT podem assim ser usados como catalizadores, podendo desta forma serem pequenos reatores no mundo da nanotecnologia.

6. Referências bibliográficas

1. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. **1991**, 354, 56-58.
2. Vidu, R.; Rahman, M.; Mahmoudi, M.; Enachescu, M.; Poteca, T.D.; Opris, I. Nanostructures: A Platform for Brain Repair and Augmentation. *Front. Syst. Neurosci.* **2014**, 8, 91.
3. Tetik, E.; Karadag, F.; Karaaslan, M.; Çomes, I. The Electronic Properties of the Graphene and Carbon Nanotubes: *Ab Initio* Density Functional Theory Investigation. *ISRN Nanotechnology*. **2012**, 2012, 1-7
4. Morii, K.; Fujikawa, C.; Kitagawa, H.; Suzuki, T.; Iwasa, Y.; Mitan, T. Electronic Properties of Fullerenes. *Mol.Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 296, 357-364.
5. Iijima, S., Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*. **363**: 603-605.
6. Gonzáles J.M. et al. Computational Study of Allotropic Structures of Carbon by Density Functional Theory (DFT). *Ingeniería y Ciencia*. **2014**, 10, 145-162.
7. Fiedler, D., Leung, D. H., Bergman, R. G., Raymond, K. N. *Accounts of Chemical Research*. **2005**, **38**, 349-358.
8. Menshutkin, N.; Beitragen zur Kenntnis der Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloide und der organischen Amine. *Z.Physik. Chem.* **1890**, 5, 589.
9. McMurry, J. Organic Chemistry 7th Ed. *Thomson Learning, Inc.* **2008**.
10. Halls, M. D., Schlegel, H. B. *Journal of Physical Chemistry B*. **2002**, 106, 1921-1925.

11. Halls, M.D., Raghavachari, K. Carbon Nanotube Inner Phase Chemistry: The Cl- Exchange SN2 Reaction. *Nano Letters*. **2005**, 5: 1861-1866.
12. Fermi, E. *Rend Accad Naz Lincei*. **1927**, 6, 602.
13. Thomas, L. H. *Proc Camb Philos Soc*. **1927**, 23, 542.
14. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys Rev B: Condens Matter*. **1964**, 136, 864.
15. Kohn, W.; Sham, L. *J. Phys Rev A: At Mol Opt Phys*. **1965**, 140, 1133.
16. Becke, A. D. *Phys Rev A: At Mol Opt Phys*. **1988**, 38, 3098.
17. Becke, A. D. *J Chem Phys*. **1996**, 104, 1040.
18. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys Rev B: Condens Matter*. **1988**, 37, 785.
19. Sousa, S. F.; Fernandes, P. A.; Ramos, M. J. *J Phys Chem A*. **2007**, 111, 10439-10452.
20. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry III. The role of exact Exchange, *The Journal of Chemical Physics*. **1993**, 98: 5648-5652.
21. Perdew, J.P. Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation. *Electronic Structure of Solids 91*: P. Ziesche, H. Eschrig, Eds, Akademie Verlag: Berlin.
22. Zhao, Y., Truhlar, D. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*. **2008**, 120: 215-241.
23. TubeGen 3.4, Frey J. T. and Doren D. J., University of Delaware, Newark DE, (web-interface <http://turin.nss.udel.edu/research/tubegenonline.html>). **2011**.
24. Peng, C. and Schlegel, H. B. Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition State. *Israel J. of Chem*. **1993**, 33, 449.

25. Aqel, A. *et al.* Carbon nanotubes, science and technology part (I): structure, synthesis and characterization. *Arabian Journal of Chemistry*. **2012**, 5, 1-23.

26. GaussView, Versão 5, Dennington, Roy; Keith, Todd; Millam, John. *Semichem Inc.*, Shawnee Mission, KS. **2009**.

27. Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT. **2009**.

7. Anexos

	Vazio			SWCNT(4,4) - posição 3			SWCNT(4,4) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3LYP			B3LYP			B3LYP		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,813	2,567	2,757	1,781	2,243	2,919	1,781	2,249	3,061
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,406	1,767	1,601	2,941	2,011	1,487	2,984	2,008	1,492
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,566	78,532	73,433	109,292	89,942	70,572	108,650	89,652	70,661
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,563	78,913	73,248	111,028	89,807	69,918	111,078	90,611	69,441
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,575	78,912	72,674	109,108	90,32	67,822	109,252	89,507	69,481
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,609	110,675	111,036	100,166	109,409	113,174	107,446	111,495	110,950
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,482	110,558	111,137	146,288	114,66	111,479	140,106	116,306	112,704
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,331	110,539	111,140	90,044	111,621	111,099	90,565	108,272	112,294
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,716	179,706	179,538	176,705	179,268	178,957	177,121	179,021	179,455

	Vazio			SWCNT(4,4) - posição 3			SWCNT(4,4) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3PW91			B3PW91			B3PW91		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,795	2,516	2,752	1,770	2,203	2,922	1,770	2,208	3,022
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,502	1,774	1,579	2,829	2,011	1,482	2,911	1,999	1,483
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,835	79,523	72,498	109,776	90,695	68,412	108,683	90,244	70,679
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,828	79,535	72,239	111,274	90,492	68,774	111,470	90,492	71,191
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,851	79,201	72,821	109,789	89,648	70,358	109,821	90,428	66,764
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,052	110,516	111,077	109,484	116,684	111,743	110,388	108,699	111,791
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,674	110,499	111,106	139,417	112,061	112,513	137,289	116,312	112,573
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,863	110,576	111,040	88,811	107,833	111,643	90,382	111,176	112,098
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,498	179,775	179,677	177,667	179,360	178,497	176,997	179,104	177,814

	Vazio			SWCNT(4,4) - posição 3			SWCNT(4,4) - posição 1					
	Estrutura inicial			M062X			M062X			M062X		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,794	2,447	2,794	1,773	2,232	2,996	1,775	2,244	3,046
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,096	1,814	1,555	2,948	1,986	1,490	2,987	2,014	1,493
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,892	81,657	72,565	109,899	89,759	69,619	109,202	90,109	70,544
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,890	81,682	70,226	111,782	88,629	67,671	111,634	89,912	69,885
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,840	81,702	72,817	110,213	90,011	69,599	110,725	89,063	67,577
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	110,707	110,541	110,859	113,840	109,985	112,666	107,796	107,851	111,320
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,114	110,518	111,094	136,272	124,768	112,456	141,231	114,490	113,391
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,003	110,572	110,883	88,547	103,761	112,390	88,900	113,336	112,639
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	178,817	179,969	178,414	177,108	178,760	178,507	177,327	179,235	178,596

	Vazio						SWCNT(5,5) - posição 3			SWCNT(5,5) - posição 1		
	Estrutura inicial			B3LYP			B3LYP			B3LYP		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,813	2,567	2,757	1,815	2,371	3,012	1,816	2,371	3,027
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,406	1,767	1,601	3,053	1,984	1,523	3,121	1,986	1,522
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,566	78,532	73,433	108,936	86,929	73,499	109,105	86,713	72,664
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,563	78,913	73,248	108,776	87,459	69,545	108,587	87,778	72,592
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,575	78,912	72,674	108,585	87,081	70,070	108,453	86,896	67,783
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,609	110,675	111,036	112,452	109,877	110,689	108,067	110,267	110,692
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,482	110,558	111,137	105,932	110,456	110,847	109,840	109,785	110,709
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,331	110,539	111,140	117,911	110,231	110,870	117,683	109,990	110,992
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,716	179,706	179,538	177,445	179,825	177,233	177,994	179,591	177,125

	Vazio						SWCNT(5,5) - posição 3			SWCNT(5,5) - posição 1		
	Estrutura inicial			B3PW91			B3PW91			B3PW91		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-CI5	1,796	1,900	2,916	1,795	2,516	2,752	1,801	2,325	2,988	1,800	2,322	2,973
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,502	1,774	1,579	2,994	1,975	1,512	2,980	1,987	1,511
Ângulo (°)												
< H2-C1-CI5	109,245	90,000	70,290	108,835	79,523	72,498	109,142	87,447	72,225	108,775	86,787	70,984
< H3-C1-CI5	109,245	90,000	70,290	108,828	79,535	72,239	109,062	88,118	68,438	109,422	88,722	68,202
< H4-C1-CI5	109,245	90,000	70,290	108,851	79,201	72,821	108,961	87,696	71,344	108,707	87,356	72,750
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,052	110,516	111,077	114,864	110,007	110,900	113,489	111,045	110,740
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,674	110,499	111,106	107,573	109,973	110,972	115,213	110,630	111,180
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,863	110,576	111,040	113,708	110,335	110,644	107,508	108,775	110,525
< N6-C1-CI5	180,000	180,000	180,000	179,498	179,775	179,677	179,522	179,793	177,343	176,163	178,882	176,907

	Vazio						SWCNT(5,5) - posição 3			SWCNT(5,5) - posição 1		
	Estrutura inicial			M062X			M062X			M062X		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,794	2,447	2,794	1,807	2,325	3,016	1,808	2,325	3,004
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,096	1,814	1,555	2,941	1,977	1,517	2,961	1,975	1,515
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,892	81,657	72,565	109,136	88,464	72,739	109,034	88,336	76,485
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,890	81,682	70,226	109,040	88,236	69,149	109,260	87,816	65,088
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,840	81,702	72,817	109,227	88,043	70,181	108,955	87,973	70,309
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	110,707	110,541	110,859	107,700	109,766	110,618	109,951	110,235	110,573
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,114	110,518	111,094	114,633	107,673	110,924	110,094	111,514	110,853
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,003	110,572	110,883	114,325	113,393	110,966	116,800	110,298	111,028
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	178,817	179,969	178,414	177,108	178,760	178,507	177,967	179,740	174,123

	Vazio			SWCNT(6,6) - posição 3			SWCNT(6,6) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3LYP			B3LYP			B3LYP		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,813	2,567	2,757	1,820	2,412	2,927	1,820	2,406	2,986
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,406	1,767	1,601	3,117	1,940	1,565	3,197	1,944	1,549
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,566	78,532	73,433	108,231	85,142	71,643	108,286	85,084	66,591
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,563	78,913	73,248	108,395	85,189	70,766	107,803	84,964	66,864
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,575	78,912	72,674	107,707	84,394	72,072	108,051	84,620	80,222
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,609	110,675	111,036	112,161	108,665	111,195	110,590	109,126	111,088
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,482	110,558	111,137	114,198	111,848	111,094	101,356	109,677	110,672
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,331	110,539	111,140	106,045	109,587	110,852	120,532	111,663	112,104
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,716	179,706	179,538	177,162	179,043	179,321	170,970	179,677	170,802

	Vazio			SWCNT(6,6) - posição 3			SWCNT(6,6) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3PW91			B3PW91			B3PW91		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,795	2,516	2,752	1,800	2,398	2,963	1,799	2,363	2,979
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,502	1,774	1,579	3,007	1,928	1,549	3,176	1,932	1,534
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,835	79,523	72,498	108,874	82,120	69,604	108,781	84,814	66,447
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,828	79,535	72,239	108,909	85,984	72,840	108,371	85,848	66,834
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,851	79,201	72,821	108,001	84,247	70,575	108,525	86,076	78,982
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,052	110,516	111,077	113,523	103,124	111,324	109,930	108,493	111,063
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,674	110,499	111,106	114,085	109,901	111,557	107,270	109,725	110,247
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,863	110,576	111,040	105,159	114,443	110,571	116,511	112,794	112,316
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,498	179,775	179,677	178,626	175,819	178,096	169,374	178,687	171,297

	Vazio			SWCNT(6,6) - posição 3			SWCNT(6,6) - posição 1					
	Estrutura inicial			M062X			M062X			M062X		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,794	2,447	2,794	1,807	2,329	2,926	1,804	2,324	2,941
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,096	1,814	1,555	2,923	1,948	1,544	3,045	1,953	1,535
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,892	81,657	72,565	108,639	85,457	71,430	109,207	85,553	68,433
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,890	81,682	70,226	108,882	86,521	71,788	109,224	88,466	66,787
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,840	81,702	72,817	108,541	88,351	69,786	107,616	86,798	77,658
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	110,707	110,541	110,859	112,050	111,918	110,995	120,855	110,798	111,684
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,114	110,518	111,094	112,648	107,057	110,987	118,278	111,375	110,818
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,003	110,572	110,883	108,371	111,600	110,993	93,336	109,131	111,358
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	178,817	179,969	178,414	174,450	177,029	178,894	166,913	177,230	173,317

	Vazio			SWCNT(7,7) - posição 3			SWCNT(7,7) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3LYP			B3LYP			B3LYP		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,813	2,567	2,757	1,813	2,434	3,028	1,814	2,433	2,968
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,406	1,767	1,601	3,490	1,925	1,534	3,261	1,925	1,536
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,566	78,532	73,433	107,636	84,918	49,992	108,705	83,517	71,650
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,563	78,913	73,248	107,750	84,626	79,619	108,133	84,597	64,049
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,575	78,912	72,674	109,542	83,492	85,140	107,911	85,000	78,305
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,609	110,675	111,036	105,062	111,588	111,179	135,373	111,597	111,697
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,482	110,558	111,137	105,118	109,487	110,581	100,549	109,714	110,963
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,331	110,539	111,140	124,481	109,350	111,319	95,439	109,270	110,723
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,716	179,706	179,538	142,743	178,602	160,071	166,917	178,620	171,436

	Vazio			SWCNT(7,7) - posição 3			SWCNT(7,7) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3PW91			B3PW91			B3PW91		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-CI5	1,796	1,900	2,916	1,795	2,516	2,752	1,797	2,383	3,007	1,797	2,384	2,972
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,502	1,774	1,579	3,205	1,917	1,520	3,302	1,919	1,517
Ângulo (°)												
< H2-C1-CI5	109,245	90,000	70,290	108,835	79,523	72,498	108,885	83,884	80,961	108,887	83,838	78,030
< H3-C1-CI5	109,245	90,000	70,290	108,828	79,535	72,239	108,414	85,720	53,766	108,560	85,116	56,900
< H4-C1-CI5	109,245	90,000	70,290	108,851	79,201	72,821	108,637	85,241	78,217	108,261	85,640	78,209
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,052	110,516	111,077	120,702	110,082	110,964	132,055	111,409	112,584
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,674	110,499	111,106	115,735	111,396	110,949	103,471	109,915	111,181
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,863	110,576	111,040	96,959	109,132	112,118	96,642	109,443	110,358
< N6-C1-CI5	180,000	180,000	180,000	179,498	179,775	179,677	167,295	178,808	164,144	159,934	178,531	166,390

	Vazio			SWCNT(7,7) - posição 3			SWCNT(7,7) - posição 1					
	Estrutura inicial			M062X			M062X			M062X		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,794	2,447	2,794	1,800	2,346	3,002	1,799	2,347	2,953
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,096	1,814	1,555	3,008	1,937	1,515	3,010	1,930	1,520
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,892	81,657	72,565	108,079	86,779	87,732	108,452	85,279	76,309
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,890	81,682	70,226	109,351	85,717	44,815	108,508	85,424	62,016
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,840	81,702	72,817	108,161	85,351	81,737	108,787	87,300	74,366
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	110,707	110,541	110,859	101,995	111,796	109,939	107,779	110,675	112,021
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,114	110,518	111,094	127,877	109,264	110,773	107,316	109,954	111,026
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,003	110,572	110,883	103,297	110,722	112,240	119,576	110,667	110,653
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	178,817	179,969	178,414	174,810	178,126	154,665	176,441	178,241	171,394

	Vazio			SWCNT(8,8) - posição 3			SWCNT(8,8) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3LYP			B3LYP			B3LYP		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,813	2,567	2,757	1,815	2,847	2,827	1,814	2,441	3,028
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,406	1,767	1,601	3,169	1,574	1,597	3,329	1,914	1,529
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,566	78,532	73,433	108,380	76,072	71,175	108,348	84,477	56,533
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,563	78,913	73,248	108,746	71,150	73,500	107,768	85,087	68,468
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,575	78,912	72,674	108,282	67,846	72,099	108,950	82,397	89,609
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,609	110,675	111,036	109,548	112,557	111,256	108,841	109,618	111,561
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,482	110,558	111,137	116,889	109,969	111,366	98,305	110,248	110,212
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,331	110,539	111,140	107,634	111,060	111,292	126,402	110,925	111,947
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,716	179,706	179,538	177,272	173,369	178,709	158,592	177,976	160,758

	Vazio			SWCNT(8,8) - posição 3			SWCNT(8,8) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3PW91			B3PW91			B3PW91		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-CI5	1,796	1,900	2,916	1,795	2,516	2,752	1,796	2,443	2,833	1,796	2,393	2,972
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,502	1,774	1,579	3,427	1,886	1,570	3,359	1,907	1,521
Ângulo (°)												
< H2-C1-CI5	109,245	90,000	70,290	108,835	79,523	72,498	108,745	82,637	71,975	108,345	85,543	60,715
< H3-C1-CI5	109,245	90,000	70,290	108,828	79,535	72,239	108,733	79,447	71,714	108,460	84,786	68,976
< H4-C1-CI5	109,245	90,000	70,290	108,851	79,201	72,821	108,617	85,026	70,743	108,835	83,123	83,542
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,052	110,516	111,077	111,291	111,354	111,545	99,014	110,872	111,952
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,674	110,499	111,106	111,354	107,892	111,561	106,613	110,571	110,183
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,863	110,576	111,040	111,056	112,281	111,099	127,074	109,511	111,791
< N6-C1-CI5	180,000	180,000	180,000	179,498	179,775	179,677	177,501	174,689	179,258	161,261	178,163	166,684

	Vazio			SWCNT(8,8) - posição 3			SWCNT(8,8) - posição 1					
	Estrutura inicial			M062X			M062X					
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,794	2,447	2,794	1,796	2,365	2,853	1,799	2,932	2,946
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,096	1,814	1,555	3,078	1,923	1,558	3,027	1,525	1,526
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,892	81,657	72,565	108,792	84,900	71,158	108,511	65,979	63,276
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,890	81,682	70,226	108,718	85,261	71,038	108,834	73,243	76,932
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,840	81,702	72,817	108,709	85,732	71,433	108,350	73,665	72,991
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	110,707	110,541	110,859	113,422	109,302	111,302	107,789	111,264	111,330
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,114	110,518	111,094	113,095	112,135	111,431	117,508	109,936	110,474
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,003	110,572	110,883	107,737	110,237	111,205	109,394	111,826	111,663
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	178,817	179,969	178,414	179,242	178,161	179,706	177,636	174,722	171,863

	Vazio			SWCNT(9,9) - posição 3			SWCNT(9,9) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3LYP			B3LYP			B3LYP		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,813	2,567	2,757	1,815		2,828	1,818	2,417	2,939
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,406	1,767	1,601	3,316		1,596	3,319	1,959	1,546
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,566	78,532	73,433	108,509		71,857	46,303	84,061	74,883
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,563	78,913	73,248	108,522		71,121	108,196	84,851	72,181
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,575	78,912	72,674	108,552		73,752	108,330	84,232	67,171
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,609	110,675	111,036	111,291		111,352	109,669	107,824	110,870
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,482	110,558	111,137	111,291		111,383	126,968	112,362	111,886
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,331	110,539	111,140	111,458		111,515	95,863	110,782	110,561
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,716	179,706	179,538	178,725		178,718	163,707	178,720	175,310

	Vazio			SWCNT(9,9) - posição 3			SWCNT(9,9) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3PW91			B3PW91			B3PW91		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,795	2,516	2,752	1,795	2,419	2,807	1,797	2,400	2,934
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,502	1,774	1,579	3,512	1,884	1,576	3,321	1,901	1,529
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,835	79,523	72,498	108,888	83,877	70,427	108,196	84,828	69,384
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,828	79,535	72,239	108,645	83,408	70,730	108,958	82,638	79,674
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,851	79,201	72,821	108,663	83,408	73,708	108,528	85,405	64,308
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,052	110,516	111,077	113,817	109,693	111,382	99,406	109,728	111,894
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,674	110,499	111,106	111,128	109,917	111,403	129,613	110,784	111,927
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,863	110,576	111,040	109,023	111,740	111,619	103,974	110,384	110,059
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,498	179,775	179,677	177,099	179,409	178,245	161,379	178,126	170,888

	Vazio			SWCNT(9,9) - posição 3			SWCNT(9,9) - posição 1					
	Estrutura inicial			M062X			M062X			M062X		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,794	2,447	2,794	1,796	2,476	3,125	1,799	2,371	2,929
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,096	1,814	1,555	3,113	1,819	1,507	3,049	1,915	1,534
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,892	81,657	72,565	108,777	83,006	65,962	108,592	85,482	69,524
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,890	81,682	70,226	108,721	83,671	142,169	108,164	84,701	73,879
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,840	81,702	72,817	108,737	81,887	42,584	108,669	85,192	69,637
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	110,707	110,541	110,859	110,594	108,812	112,091	123,077	110,451	110,723
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,114	110,518	111,094	111,193	111,019	111,609	94,191	111,372	111,652
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,003	110,572	110,883	112,633	111,398	108,198	115,780	110,047	111,080
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	178,817	179,969	178,414	178,157	179,921	107,486	177,930	179,084	176,671

	Vazio			SWCNT(10,10) - posição 3			SWCNT(10,10) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3LYP			B3LYP			B3LYP		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,813	2,567	2,757	*	*	*	1,812	2,453	2,955
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,406	1,767	1,601	*	*	*	3,414	1,903	1,538
Ângulo (°)							*	*	*			
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,566	78,532	73,433	*	*	*	108,844	82,864	80,960
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,563	78,913	73,248	*	*	*	107,852	84,201	66,905
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,575	78,912	72,674	*	*	*	108,077	83,795	65,880
							*	*	*			
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,609	110,675	111,036	*	*	*	125,717	111,679	112,038
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,482	110,558	111,137	*	*	*	103,462	109,910	111,537
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,331	110,539	111,140	*	*	*	104,292	108,994	109,749
							*	*	*			
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,716	179,706	179,538	*	*	*	159,779	179,713	169,956

* cálculos de otimização em decurso

	Vazio			SWCNT(10,10) - posição 3			SWCNT(10,10) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3PW91			B3PW91			B3PW91		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,795	2,516	2,752	*	*	*	1,798	2,403	2,952
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,502	1,774	1,579	*	*	*	3,295	1,899	1,525
Ângulo (°)							*	*	*			
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,835	79,523	72,498	*	*	*	108,815	83,387	78,326
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,828	79,535	72,239	*	*	*	108,315	84,622	62,810
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,851	79,201	72,821	*	*	*	108,224	84,377	71,841
							*	*	*			
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,052	110,516	111,077	*	*	*	116,176	111,741	112,120
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,674	110,499	111,106	*	*	*	109,898	109,633	111,407
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,863	110,576	111,040	*	*	*	108,583	109,235	109,969
							*	*	*			
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,498	179,775	179,677	*	*	*	170,730	179,547	170,668

* cálculos de otimização em decurso

	Vazio			SWCNT(10,10) - posição 3			SWCNT(10,10) - posição 1					
	Estrutura inicial			M062X			M062X			M062X		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,794	2,447	2,794	*	*	*	1,799	2,373	2,916
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,096	1,814	1,555	*	*	*	3,064	1,912	1,534
Ângulo (°)							*	*	*			
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,892	81,657	72,565	*	*	*	108,393	84,923	76,127
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,890	81,682	70,226	*	*	*	108,476	84,962	66,196
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,840	81,702	72,817	*	*	*	108,387	85,021	70,734
							*	*	*			
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	110,707	110,541	110,859	*	*	*	104,251	111,348	111,890
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,114	110,518	111,094	*	*	*	119,610	109,776	110,995
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,003	110,572	110,883	*	*	*	110,542	110,951	110,173
							*	*	*			
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	178,817	179,969	178,414	*	*	*	173,274	179,082	173,696

* cálculos de otimização em decurso

	Vazio						SWCNT(5,0) - posição 3			SWCNT(5,0) - posição 1		
	Estrutura inicial			B3LYP			B3LYP			B3LYP		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,813	2,567	2,757	1,610	1,937	2,397	1,608	2,706	3,255
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,406	1,767	1,601	2,622	1,758	1,362	2,606	2,725	1,390
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,566	78,532	73,433	110,284	97,556	65,941	112,249	51,797	68,494
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,563	78,913	73,248	113,670	88,759	66,665	112,158	51,754	67,695
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,575	78,912	72,674	110,166	89,535	64,212	110,395	142,952	60,630
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,609	110,675	111,036	151,222	156,937	111,415	149,259	166,798	115,457
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,482	110,558	111,137	60,688	90,142	110,908	52,237	55,009	111,313
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,331	110,539	111,140	52,171	85,818	119,433	60,235	65,436	118,253
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,716	179,706	179,538	174,482	179,020	178,533	174,887	168,789	178,441

	Vazio						SWCNT(5,0) - posição 3			SWCNT(5,0) - posição 1		
	Estrutura inicial			B3PW91			B3PW91			B3PW91		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,795	2,516	2,752	1,599	2,190	2,384	1,607	*	3,485
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,502	1,774	1,579	2,626	1,685	1,357	2,323	*	1,356
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,835	79,523	72,498	121,688	80,881	64,191	111,662	*	60,701
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,828	79,535	72,239	109,297	73,560	67,056	111,919	*	57,465
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,851	79,201	72,821	104,330	73,748	62,947	112,083	*	72,952
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,052	110,516	111,077	145,297	133,316	109,001	173,744	*	114,258
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,674	110,499	111,106	52,603	74,215	112,397	67,500	*	115,853
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,863	110,576	111,040	56,012	74,303	121,563	78,858	*	115,167
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,498	179,775	179,677	175,958	174,103	178,062	175,303	*	176,660

* cálculos de otimização em decurso

	Vazio						SWCNT(5,0) - posição 3			SWCNT(5,0) - posição 1		
	Estrutura inicial			M062X			M062X			M062X		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,794	2,447	2,794	1,607	2,004	2,456	1,602	*	2,526
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,096	1,814	1,555	2,603	2,599	1,358	2,670	*	1,352
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,892	81,657	72,565	111,243	74,699	63,750	111,078	*	63,346
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,890	81,682	70,226	109,216	80,163	66,530	108,206	*	68,098
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,840	81,702	72,817	114,678	138,186	62,959	116,156	*	61,183
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	110,707	110,541	110,859	149,210	154,913	111,908	150,175	*	117,651
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,114	110,518	111,094	56,690	51,515	111,527	43,958	*	118,347
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,003	110,572	110,883	54,879	62,424	121,561	70,810	*	112,444
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	178,817	179,969	178,414	175,321	177,554	178,201	173,480	*	177,605

* cálculos de otimização em decurso

	Vazio						SWCNT(6,0) - posição 3			SWCNT(6,0) - posição 1		
	Estrutura inicial			B3LYP			B3LYP			B3LYP		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,813	2,567	2,757	1,695	2,011	4,572	1,698	2,920	2,633
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,406	1,767	1,601	2,632	1,977	1,433	4,797	3,559	1,433
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,566	78,532	73,433	110,928	93,977	67,516	111,353	166,951	67,106
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,563	78,913	73,248	112,390	94,225	68,017	111,183	72,968	67,316
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,575	78,912	72,674	110,646	94,023	67,706	111,451	40,761	66,867
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,609	110,675	111,036	69,049	115,916	113,097	62,803	57,163	113,344
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,482	110,558	111,137	167,843	112,014	112,910	61,005	67,273	112,642
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,331	110,539	111,140	61,776	114,928	113,152	165,906	163,348	112,673
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,716	179,706	179,538	177,062	179,816	179,835	178,333	176,911	179,892

	Vazio						SWCNT(6,0) - posição 3			SWCNT(6,0) - posição 1		
	Estrutura inicial			B3PW91			B3PW91			B3PW91		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-CI5	1,796	1,900	2,916	1,795	2,516	2,752	1,685	1,983	4,578	1,687	1,993	2,614
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,502	1,774	1,579	2,617	1,972	1,426	4,784	1,965	1,426
Ângulo (°)												
< H2-C1-CI5	109,245	90,000	70,290	108,835	79,523	72,498	110,730	93,963	67,291	111,586	94,125	68,173
< H3-C1-CI5	109,245	90,000	70,290	108,828	79,535	72,239	113,098	94,312	67,235	111,140	93,856	67,026
< H4-C1-CI5	109,245	90,000	70,290	108,851	79,201	72,821	110,884	94,412	67,590	111,765	94,166	65,775
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,052	110,516	111,077	68,060	110,439	112,983	62,074	118,827	113,166
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,674	110,499	111,106	169,707	121,200	113,314	58,725	117,222	112,507
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,863	110,576	111,040	65,808	112,378	113,110	164,276	107,004	112,435
< N6-C1-CI5	180,000	180,000	180,000	179,498	179,775	179,677	176,916	179,717	179,647	178,263	179,686	179,474

	Vazio						SWCNT(6,0) - posição 3			SWCNT(6,0) - posição 1		
	Estrutura inicial			M062X			M062X			M062X		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,794	2,447	2,794	1,688	3,364	4,609	1,687	*	1,687
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,096	1,814	1,555	2,639	3,291	1,431	4,927	*	4,927
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,892	81,657	72,565	111,234	130,883	67,385	111,378	*	111,378
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,890	81,682	70,226	112,437	14,377	67,932	110,917	*	110,917
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,840	81,702	72,817	110,881	116,559	68,311	111,858	*	111,858
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	110,707	110,541	110,859	68,078	53,028	112,821	66,546	*	66,546
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,114	110,518	111,094	167,448	156,486	113,757	63,116	*	63,116
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,003	110,572	110,883	63,903	64,385	112,549	168,887	*	168,887
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	178,817	179,969	178,414	177,098	166,650	179,529	178,864	*	178,864

* cálculos de otimização em decurso

	Vazio			SWCNT(7,0) - posição 3			SWCNT(7,0) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3LYP			B3LYP			B3LYP		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,813	2,567	2,757	1,779	2,214	3,519	1,772	*	2,815
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,406	1,767	1,601	2,698	1,998	1,489	3,820	*	1,492
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,566	78,532	73,433	109,221	90,301	68,037	108,551	*	69,899
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,563	78,913	73,248	110,460	88,932	69,807	110,324	*	68,531
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,575	78,912	72,674	109,625	90,210	70,712	110,363	*	70,033
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,609	110,675	111,036	106,188	112,658	111,170	146,682	*	112,493
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,482	110,558	111,137	116,355	112,814	111,713	97,309	*	111,930
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,331	110,539	111,140	118,731	112,923	112,169	91,339	*	112,635
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,716	179,706	179,538	178,365	178,918	178,532	179,240	*	179,637

* cálculos de otimização em decurso

	Vazio			SWCNT(7,0) - posição 3			SWCNT(7,0) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3PW91			B3PW91			B3PW91		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,795	2,516	2,752	1,763	2,182	3,581	1,754	*	2,777
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,502	1,774	1,579	2,686	1,985	1,475	3,775	*	1,482
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,835	79,523	72,498	110,148	90,479	67,061	108,333	*	70,902
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,828	79,535	72,239	110,292	90,330	70,161	111,575	*	68,183
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,851	79,201	72,821	109,048	90,106	70,662	110,848	*	68,512
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,052	110,516	111,077	119,453	113,996	112,026	148,281	*	112,937
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,674	110,499	111,106	133,609	112,053	112,169	93,502	*	111,756
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,863	110,576	111,040	80,972	112,010	112,345	93,539	*	111,994
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,498	179,775	179,677	177,053	179,050	178,156	179,499	*	178,622

* cálculos de otimização em decurso

	Vazio			SWCNT(7,0) - posição 3			SWCNT(7,0) - posição 1					
	Estrutura inicial			M062X			M062X			M062X		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,794	2,447	2,794	1,764	*	2,862	1,764	2,205	2,830
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,096	1,814	1,555	2,694	*	1,494	3,834	1,963	1,490
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,892	81,657	72,565	110,839	*	70,893	108,544	89,861	69,369
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,890	81,682	70,226	111,087	*	67,390	111,169	89,061	67,911
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,840	81,702	72,817	109,493	*	69,832	111,061	89,849	69,586
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	110,707	110,541	110,859	130,677	*	112,428	147,506	113,362	113,208
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,114	110,518	111,094	121,671	*	112,762	93,701	112,661	112,202
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,003	110,572	110,883	85,583	*	113,268	95,804	113,611	112,311
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	178,817	179,969	178,414	177,432	*	178,468	179,492	179,182	179,615

* cálculos de otimização em decurso

	Vazio			SWCNT(8,0) - posição 3			SWCNT(8,0) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3LYP			B3LYP			B3LYP		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,813	2,567	2,757	1,812	2,370	3,121	1,806	2,316	2,956
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,406	1,767	1,601	2,962	1,991	1,518	3,097	2,029	1,519
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,566	78,532	73,433	109,304	88,200	69,052	109,461	88,222	70,469
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,563	78,913	73,248	109,309	90,255	70,637	109,251	88,882	70,425
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,575	78,912	72,674	108,815	87,418	70,534	109,202	88,845	70,563
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,609	110,675	111,036	113,417	112,545	110,885	105,178	111,005	111,662
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,482	110,558	111,137	113,319	112,676	111,049	128,333	110,933	111,580
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,331	110,539	111,140	110,699	110,196	110,464	103,214	111,918	111,555
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,716	179,706	179,538	178,809	179,069	178,986	179,635	179,799	179,254

	Vazio			SWCNT(8,0) - posição 3			SWCNT(8,0) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3PW91			B3PW91			B3PW91		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,795	2,516	2,752	1,798	2,282	3,004	1,798	2,282	2,939
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,502	1,774	1,579	2,887	2,007	1,501	3,066	2,012	1,511
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,835	79,523	72,498	109,602	89,167	67,505	109,544	88,923	70,247
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,828	79,535	72,239	109,586	88,855	71,193	109,414	89,167	69,420
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,851	79,201	72,821	109,097	88,649	70,692	109,340	88,786	69,512
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,052	110,516	111,077	115,466	111,047	110,492	108,329	111,005	111,653
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,674	110,499	111,106	114,296	111,463	110,880	125,060	111,605	111,698
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,863	110,576	111,040	108,180	111,477	110,567	104,741	111,750	111,580
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,498	179,775	179,677	178,656	179,855	177,908	178,621	179,832	179,688

	Vazio			SWCNT(8,0) - posição 3			SWCNT(8,0) - posição 1					
	Estrutura inicial			M062X			M062X			M062X		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,794	2,447	2,794	1,797	2,277	179,740	1,802	2,953	2,968
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,096	1,814	1,555	2,907	2,020	1,532	3,121	1,521	1,518
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,892	81,657	72,565	109,657	89,440	71,522	108,834	67,932	68,395
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,890	81,682	70,226	109,532	88,600	69,776	109,671	70,585	70,394
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,840	81,702	72,817	109,434	89,507	70,126	109,653	72,158	71,490
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	110,707	110,541	110,859	116,542	111,089	111,257	111,173	112,059	111,725
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,114	110,518	111,094	115,549	113,128	111,482	124,249	111,772	111,956
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,003	110,572	110,883	106,194	110,929	110,976	103,305	111,515	111,734
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	178,817	179,969	178,414	178,367	179,740	178,925	179,479	177,461	178,227

	Vazio			SWCNT(9,0) - posição 3			SWCNT(9,0) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3LYP			B3LYP			B3LYP		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,813	2,567	2,757	1,815		2,828	1,812	1,818	2,987
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,406	1,767	1,601	3,316		1,596	3,076	2,994	1,536
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,566	78,532	73,433	108,509		71,857	108,623	107,947	73,867
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,563	78,913	73,248	108,522		71,121	109,686	109,232	69,265
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,575	78,912	72,674	108,552		73,752	108,981	108,274	70,319
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,609	110,675	111,036	111,291		111,352	108,637	109,785	111,205
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,482	110,558	111,137	111,291		111,383	125,589	128,966	111,384
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,331	110,539	111,140	111,458		111,515	101,016	94,851	110,409
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,716	179,706	179,538	178,725		178,718	177,959	179,188	177,135

	Vazio			SWCNT(9,0) - posição 3			SWCNT(9,0) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3PW91			B3PW91			B3PW91		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,795	2,516	2,752	1,801	2,347	3,046	1,802	2,338	2,992
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,502	1,774	1,579	3,021	1,961	1,526	2,952	1,975	1,517
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,835	79,523	72,498	109,368	85,941	70,836	108,631	86,579	77,278
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,828	79,535	72,239	109,454	86,089	71,739	109,690	86,938	68,411
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,851	79,201	72,821	108,726	85,535	68,381	108,767	87,127	66,709
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,052	110,516	111,077	113,328	112,126	110,954	106,925	111,501	110,993
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,674	110,499	111,106	112,601	112,100	110,837	130,861	110,078	112,208
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,863	110,576	111,040	108,457	109,188	110,735	94,912	109,818	109,756
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,498	179,775	179,677	179,092	178,912	177,919	177,875	179,713	173,056

	Vazio			SWCNT(9,0) - posição 3			SWCNT(9,0) - posição 1					
	Estrutura inicial			M062X			M062X			M062X		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,794	2,447	2,794	1,803	*	3,002	1,800	2,320	2,965
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,096	1,814	1,555	2,942	*	1,534	3,011	1,969	1,525
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,892	81,657	72,565	109,122	*	70,023	108,720	87,645	74,319
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,890	81,682	70,226	109,106	*	71,794	109,872	87,255	69,980
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,840	81,702	72,817	108,889	*	70,308	109,337	87,773	67,595
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	110,707	110,541	110,859	111,004	*	110,226	99,626	111,175	110,912
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,114	110,518	111,094	113,286	*	111,509	131,375	110,360	111,528
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,003	110,572	110,883	111,140	*	111,161	103,974	110,673	110,657
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	178,817	179,969	178,414	179,711	*	178,523	177,741	179,912	175,742

* cálculos de otimização em decurso

	Vazio			SWCNT(10,0) - posição 3			SWCNT(10,0) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3LYP			B3LYP			B3LYP		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,813	2,567	2,757	1,818	2,411	2,968	1,820	2,453	3,024
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,406	1,767	1,601	3,039	1,958	1,557	3,060	1,937	1,537
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,566	78,532	73,433	108,983	86,001	71,887	108,408	82,900	81,608
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,563	78,913	73,248	109,073	86,021	72,355	108,337	84,207	66,939
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,575	78,912	72,674	107,664	84,867	69,256	108,169	86,104	66,400
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,609	110,675	111,036	112,160	111,375	111,370	110,066	110,419	111,131
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,482	110,558	111,137	112,235	109,409	111,355	117,573	107,254	110,661
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,331	110,539	111,140	109,298	109,380	110,280	105,226	111,241	110,678
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,716	179,706	179,538	177,366	178,965	177,876	175,792	178,225	170,026

	Vazio			SWCNT(10,0) - posição 3			SWCNT(10,0) - posição 1					
	Estrutura inicial			B3PW91			B3PW91			B3PW91		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,795	2,516	2,752	1,801	2,358	2,962	1,801	*	2,956
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,502	1,774	1,579	3,013	1,951	1,546	3,071	*	1,525
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,835	79,523	72,498	108,656	86,174	71,350	108,224	*	76,112
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,828	79,535	72,239	108,558	86,104	70,774	108,578	*	67,505
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,851	79,201	72,821	108,496	85,844	70,523	108,746	*	68,038
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,052	110,516	111,077	115,230	111,296	111,259	113,075	*	111,922
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,674	110,499	111,106	112,600	109,968	111,138	109,173	*	111,074
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	111,863	110,576	111,040	105,941	109,828	110,704	111,131	*	111,127
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	179,498	179,775	179,677	178,332	179,728	179,498	173,028	*	174,336

* cálculos de otimização em decurso

	Vazio						SWCNT(10,0) - posição 3			SWCNT(10,0) - posição 1		
	Estrutura inicial			M062X			M062X			M062X		
Distância (Å)	CR inicial	TS inicial	CP inicial	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado	CR otimizado	TS otimizado	CP otimizado
C1-C15	1,796	1,900	2,916	1,794	2,447	2,794	1,799	*	3,100	1,804	2,317	2,993
C1-N6	2,873	1,900	1,501	3,096	1,814	1,555	3,016	*	1,512	3,001	1,978	1,529
Ângulo (°)												
< H2-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,892	81,657	72,565	108,636	*	68,139	108,633	87,962	76,324
< H3-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,890	81,682	70,226	108,924	*	76,073	108,604	88,441	67,197
< H4-C1-C15	109,245	90,000	70,290	108,840	81,702	72,817	107,955	*	65,954	108,299	86,625	69,088
< H7-N6-C1	112,600	111,385	111,385	110,707	110,541	110,859	109,588	*	111,535	101,002	109,063	111,297
< H8-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,114	110,518	111,094	108,413	*	112,141	120,505	112,181	111,111
< H9-N6-C1	112,600	111,385	111,385	112,003	110,572	110,883	116,589	*	111,218	112,559	111,218	111,511
< N6-C1-C15	180,000	180,000	180,000	178,817	179,969	178,414	171,502	*	174,226	174,264	178,137	174,149

* cálculos de otimização em decurso

